

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas.



TESIS DOCTORAL

**Estudio comparativo de isomerización catalítica de los  
butenos en sistemas homogéneos y heterogéneos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Emilio Tijero Miquel**

Madrid, 2015

FACULTAD DE CIENCIAS

Serie A - n.º 128

BIBLIOTECA UCM



5303527697

SECCION DE QUIMICAS

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ISO-  
MERIZACION CATALITICA DE LOS BU-  
TENOS EN SISTEMAS HOMOGENEOS  
Y HETEROGENEOS

X-53-044073-2

TESIS DOCTORAL

por

EMILIO TIJERO MIQUEL



Publicaciones de la Facultad de Ciencias  
MADRID 1970

R. 530.364



La presente Tesis Doctoral ha sido realizada durante los años 1965-1970, en el Departamento de Catálisis del Instituto de Química Física "Rocasolano" del C.S.I.C., bajo la dirección de los Drs. D. Enrique Hermana Tezanos y D. Antonio Gamero Eri<sub>o</sub>nes, a quienes me complazco en expresarles mi agradecimiento, así como al Prof. Dr. D. Antonio Rius Miró, Director del mencionado Instituto, y al Dr. D. Juan F. García de la Banda, Jefe del Departamento de Catálisis, por las facilidades dispensadas en el mismo.

Igualmente deseo hacer constar mi gratitud a la Comisión de Protección Escolar por la concesión de una beca de Iniciación a la Investigación durante los años comprendidos entre 1966 a 1968 y el Ministerio de Educación y Ciencias por una de Formación del Personal Investigador, durante los cursos 1968 a 1970. Asimismo, deseo agradecer al Dr. D. Y. G. Smeyers su colaboración en la discusión de los Mecanismos de Reacción propuestos y al Dr. D. F. Castaño su ayuda en la comprobación de las interpretaciones de los espectros que se incluyen en nuestro trabajo.



A mis padres



## I N D I C E

	pág.
I. <u>INTRODUCCION</u> .....	1
I.1. JUSTIFICACION DE LA IDEA.....	1
I.2. ESTUDIO TERMODINAMICO.....	6
I.3. PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA.....	19
 II. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u> .....	 22
II.1. PRODUCTOS Y REACTIVOS QUIMICOS.....	22
II.2. CATALIZADORES.....	25
II.2.1. <u>Catalizadores líquidos</u> .....	26
II.2.1.1. Elección del disolvente.....	26
II.2.1.2. Preparación de catalizadores líqui- dos.....	 29
II.2.2. <u>Catalizadores sólidos</u> .....	31
II.2.2.1. Estudio sobre gelificación.....	31
Elección del silicato.....	32
Ensayos de gelificación.....	33
a) Ensayos con cloruro amónico.....	34
b) Ensayos con carbonato amónico....	35
c) Ensayos de gelificación en medio alcohólico.....	 36
Activación y secado.....	41
II.2.2.2. Impregnación y regeneración.....	42
II.3. TECNICAS EXPERIMENTALES.....	44



II.3.1. <u>Espectroscopía</u> .....	45
II.3.1.1. Espectroscopía de la fase líquida.....	45
II.3.1.2. Espectroscopía de la fase sólida.....	47
II.3.2. <u>Sistemas cinéticos</u> .....	55
II.3.2.1. Descripción de la instalación de manejo de gases.....	55
a) Instalación de vacío.....	55
b) Dispositivo de medición de la presión y los volúmenes de gases que alimentan al reac- tor.....	57
c) Balones de almacenamiento de gases.....	57
d) Sistema de carga de gases.....	58
e) Sistema de preparación de muestras para los estudios espectrofotométricos.....	59
II.3.2.2. Reactor discontinuo para el estudio de reacciones en fase líquida.....	60
II.3.2.3. Reactor discontinuo para el estudio de la catalisis heterogénea.....	64
II.3.2.4. Bomba de recirculación.....	66
II.3.2.5. Análisis del sistema gaseoso en evolución	70
II.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	72
II.4.1. <u>Espectroscopía</u> .....	72
II.4.1.1. Espectroscopía de la fase líquida.....	73
II.4.1.2. Espectroscopía de la fase sólida.....	82
II.4.2. Experimentos cinéticos; Resultados.....	84

II.4.2.1. Experimentos en fase líquida.....	84
II.4.2.2. Experimentos en fase sólida.....	92
II.4.3. <u>Cálculos cinéticos</u> .....	106
III. <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u> .....	131
III.1. SISTEMA LIQUIDO GAS.....	131
a) Estudio espectroscópico.....	131
b) Mecanismo de la reacción.....	134
c) Desactivación del catalizador.....	138
d) Estereoselectividad.....	138
III.2. SISTEMA SOLIDO GAS.....	139
III.2.a. Estudios espectroscópicos.....	139
III.2.b. Mecanismo de la reacción.....	141
III.2.c. Estereoselectividad.....	142
III.3. DISCUSION CONJUNTA.....	143
1) Energías de activación.....	144
2) Espectros.....	145
3) Estereoselectividad.....	148
4) Velocidad de reacción.....	148
5) Fenómenos anómalos en el sistema líquido- gas.....	150
IV. <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u> .....	153
V . <u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	156



## I. INTRODUCCION

### I.1. JUSTIFICACION DE LA IDEA

Los sistemas catalíticos heterogéneos, con catalizador en forma sólida y los reaccionantes en fase gaseosa o líquida, han tenido amplia difusión tanto en el aspecto de su estudio básico, como en su aplicación, pues son la base de la mayor parte de los procesos catalíticos en operación industrial.

En los últimos años, sin embargo se han desarrollado diversos procesos industriales cuya base está constituida por sistemas catalíticos homogéneos, en los que el catalizador se halla incorporado a una fase líquida, donde se disuelven los reaccionantes, líquidos o gases (1) (2).

En estos procesos se aprovechan las ventajas ingenieriles del sistema (fundamentalmente el mejor control de la temperatura, con respecto a los sistemas con catalizador sólido) y las posibilidades catalíticas de los catalizadores disueltos.

Estos catalizadores son normalmente compuestos de metales de transición, y con capacidad para coordinar di-

versos tipos de ligandos a un estado especialmente reactivo. Por ejemplo, las olefinas son especialmente susceptibles a ataques nucleofílicos cuando están coordinadas con metales de transición. Esto hace que se pueda llevar a cabo a temperatura ambiente, reacciones tales como la oxidación de olefinas con agua al correspondiente aldehído en presencia de un cloruro de paladio.

Se ha atribuido esta reactividad a la existencia de un compuesto intermedio con orbitales  $\pi$ , y se ha sugerido ya la posibilidad de que la actividad catalítica heterogénea pueda ser explicada por la formación de este tipo de complejos sobre la superficie de los catalizadores (3) (4).

Esta idea sugiere inmediatamente la realización de un estudio conjunto de una reacción catalizada en ambos sistemas, homogéneo y heterogéneo, con el fin de determinar la posible existencia de un mismo intermediario común a ambos tipos de mecanismos catalíticos.

El planteamiento de tal propósito lleva aneja la necesidad de decidir el tipo de reacción a estudiar y las condiciones más adecuadas para ese propósito. Un estudio comparativo de ambos sistemas requiere, en principio, trabajar con temperaturas similares, para que la comparación sea sencilla. Para ello se hace preciso trabajar a temperaturas bajas, para mantener la fase líquida en el sistema

homogéneo sin necesidad de costosas instalaciones a presión elevada. Esto supone en cierto modo una limitación, pues, consecuentemente, la actividad catalítica disminuirá.

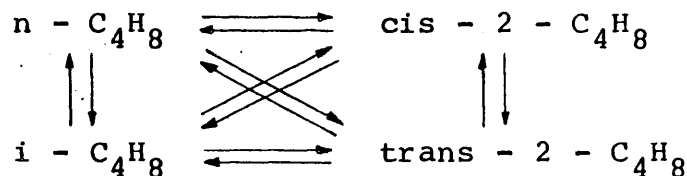
Por ello se hace necesario elegir un sistema catalizador - reactante que, pudiendo funcionar en fase sólida y en fase líquida, tenga suficiente actividad para ser detectable aún a temperaturas bajas.

La elección del catión paladio (II), como fase catalíticamente activa, queda determinada por el hecho de que es ampliamente usado en catálisis homogénea a baja temperatura, como ya se ha indicado anteriormente.

Existen diferentes reacciones que podrían ser empleadas, como típicas de las catalizadas, por compuestos de metales de transición: hidrogenaciones, oxidaciones, isomerizaciones, etc.

Las reacciones de hidrogenación y oxidación imponen reacciones redox que pueden originar la precipitación del metal de transición, sobre todo en el caso del paladio (5, 6); y no pueden ser consideradas, por tanto, como un sistema catalítico, si no se le completa con el conjunto de reacciones preciso para regenerar la forma oxidada del metal. Por ello, se ha considerado que la reacción de

isomerización es la más adecuada para este tipo de estudio, y, dentro de este tema, la isomerización de butenos ofrece las posibilidades más interesantes de estudio; pues, debido a la existencia de cuatro isómeros, existe una posibilidad de selectividad de dos tipos, migración del doble enlace y de cadena:



El estudio del catalizador, tanto en su actividad como en selectividad, resulta más interesante que el estudio de un sistema en el que la única faceta a estudiar fuese la actividad.

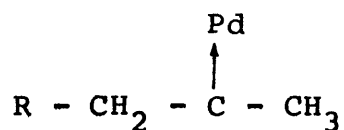
No es extraño, por ello, que la isomerización de olefinas, especialmente de los butenos, haya sido ampliamente estudiada.

En los numerosos trabajos que sobre el tema se encuentran en la literatura, se señala que la isomerización de olefinas, en general, sobre compuestos de metales de transición puede transcurrir por dos mecanismos diferentes; uno cuyo complejo intermedio se forma mediante la unión del metal y la olefina por un enlace  $\Pi$ , (7) (8) (9) (10), y otro en el que el compuesto intermedio sea un alquilo (pro-

ducto de la adición de un hidrógeno a la olefina) que puede transformarse en los otros isómeros por cesión de ese hidrógeno (11) (12) (13).

Este segundo mecanismo parece ser el más probable a temperaturas bajas (3); también se ha señalado que, por consideraciones energéticas, el primer mecanismo, con complejos II como intermediario, no origina estereoselectividad en la isomerización; en cambio, el compuesto intermedio alquilo origina una formación preferente del isómero cis (3), con respecto al trans, termodinámicamente más estable.

Por otra parte, uno y otro mecanismos requieren la presencia de un hidrógeno del sistema para absorberse. Sin embargo, Davies (14) (15), ha demostrado, para la isomerización en fase homogénea del octeno con Pd(II), que no existe tal intercambio, y que la fuerza que asocia la olefina al átomo de paladio es muy débil, de tal modo que quizás se trata de un compuesto intermedio tipo carbeno.



Resulta patente la confusión existente a este respecto. No se explica satisfactoriamente una actividad catalítica que está siendo aprovechada industrialmente. Por



ello nos decidimos a la realización de este trabajo que procura enfocar su atención a los aspectos comparativos entre ambos tipos de sistemas.

## I.2. ESTUDIO TERMODINAMICO

### I.2.1. Equilibrio termodinámico entre los gases reaccionantes

En toda experimentación química es imprescindible conocer el equilibrio termodinámico del sistema y preveer así las posibilidades de su evolución.

Esta necesidad se hace más patente cuando se trata de reacciones catalíticas. La evolución del sistema, sobrepasando en algún momento las proporciones termodinámicas de equilibrio, dan indicaciones muy valiosas sobre el comportamiento del catalizador, tales como: estereoespecificidad, imposibilidad para promover ciertos cambios, termodinámicamente favorables, etc.

Por ello, se estudia a continuación el equilibrio termodinámico del sistema gaseoso formado por el 1-buteno, el cis-2-buteno y el trans-2-buteno. Se prescinde de incluir en el sistema el cuarto isómero posible, el isobuteno, ya que, la literatura sobre las isomerizaciones de olefinas por el catión paladio(II), indican la imposibili-

dad de este catión de promover cambios en la cadena carbonada, como fue comprobado a lo largo del presente trabajo.

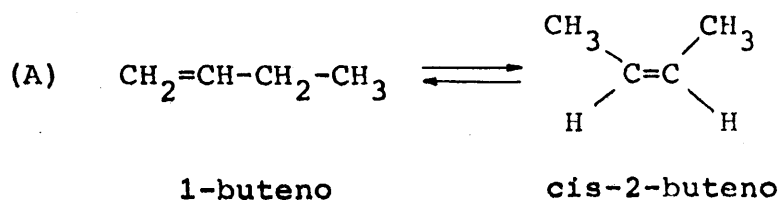
El cálculo de las constantes de equilibrio y de la distribución termodinámica de productos y reaccionantes han sido realizados algebraicamente, para un intervalo de temperaturas comprendido entre 20°C y 55°C. Se ha seguido el método expuesto en el libro "Principios de los Procesos Químicos" tomo II, págs. 454-475 de los autores O.A. Hougen, K.M. Watson y R.A. Ragatz.

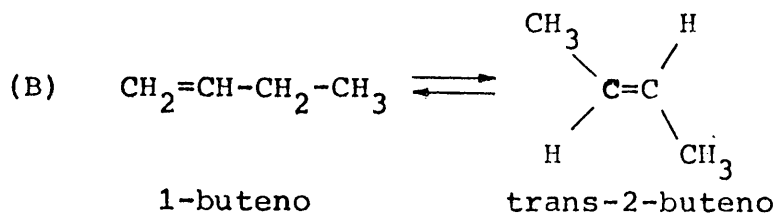
No se utilizaron métodos gráficos debido a que las pequeñas diferencias entre los valores termodinámicos de productos y reaccionantes hacen prácticamente imposible la utilización de dichos métodos.

La determinación de la constante de equilibrio se basa en la relación:

$$-\frac{\Delta G^\circ}{T} = R \ln K \quad (1)$$

que ha sido aplicada a cada una de las reacciones en estudio.





En todo lo que sigue, cuando nos refiramos a las reacciones anteriores, las nombraremos por las letras (A) y (B), respectivamente.

La variación de la energía libre normal se calcula para cada temperatura mediante la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \{2\}$$

La variación de la entalpía normal de reacción se calcula mediante la expresión integrada de la ecuación:

$$d(\Delta H^\circ) = \Delta C_p^\circ dT \quad \{3\}$$

en la cual se sustituyen los calores específicos de productos y reaccionantes por ecuaciones empíricas de la forma:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad \{4\}$$

resultando como expresión final integrada de la variación de la entalpía normal de reacción:

$$\Delta H_T^\circ = I_H + \Delta aT + 1/2\Delta bT^2 + 1/3\Delta cT^3 \quad \{5\}$$

Igualmente, la expresión integrada para la variación de la

entropía normal de reacción, resulta de aplicar las consideraciones anteriores a la ecuación:

$$d(\Delta S^\circ) = \Delta C_p^\circ dT/T \quad \{6\}$$

siendo su expresión integrada:

$$\Delta S_T^\circ = I_S + \Delta a \ln T + \Delta b T + 1/2 \Delta c T^2 + 1/3 \Delta d T^3 \quad \{7\}$$

Las constantes de integración  $I_S$  e  $I_H$ , pueden ser calculadas a partir de un solo valor de la entropía normal de reacción y de la entalpía normal de reacción respectivamente, para una temperatura determinada.

El calor normal de reacción a cualquier temperatura puede expresarse en función de los calores de formación en el cero absoluto y el contenido entálpico para cada temperatura referido al cero absoluto:

$$\Delta H_T^\circ = \sum \left[ (H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta f_0^\circ \right] p - \sum \left[ (H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta f_0^\circ \right] R$$

donde el símbolo p se refiere a productos y R a reaccionantes.

Sustituyendo los valores encontrados en las Tablas, (16), en la ecuación anterior, los calores de reacción normal, para la temperatura de 298,16°K resultan ser:

Para la reacción (A):  $\Delta H_{298,16}^{\circ} = -1611 \text{ cal/mol}$

Para la reacción (B):  $\Delta H_{298,16}^{\circ} = -2640 \text{ cal/mol}$

Estos valores han sido tomados de "Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", (16).

Para la misma temperatura de  $298,16^{\circ}\text{K}$  en (17) se encuentra como valor para:

$$(A) \quad \Delta H_{298,16}^{\circ} = -1641 \text{ cal/mol}$$

$$(B) \quad \Delta H_{298,16}^{\circ} = -2934 \text{ cal/mol}$$

El cálculo de la variación de la entropía normal de reacción se realizó a partir de los valores de la entropía absoluta a  $298,16^{\circ}\text{K}$  obtenidos en (18).

Para la reacción (A):  $\Delta S_{298,16}^{\circ} = -1,14 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{K}$

Para la reacción (B):  $\Delta S_{298,16}^{\circ} = -2,18 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{K}$

Los coeficientes de la expresión:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

se recogieron de (19) y se exponen en la Tabla I.

# T A B L A I

## Capacidades caloríficas de los distintos butenos

	<u>a</u>	<u>b<math>\times 10^2</math></u>	<u>c<math>\times 10^5</math></u>	<u>d<math>\times 10^9</math></u>
1-buteno	-0,240	8,65	-5,11	12,07
cis-2-buteno	-1,778	8,078	-4,074	7,89
trans-2-buteno	2,34	7,22	-3,403	6,070

Estos coeficientes pueden ser aplicados en un intervalo comprendido entre 273°K y 1500°K con unos errores medios de 0,18, 0,14 y 0,12, respectivamente.

Los correspondientes incrementos, para cada una de las reacciones mencionadas anteriormente, son:

# T A B L A II

	<u><math>\Delta a</math></u>	<u><math>\Delta b \cdot 10^2</math></u>	<u><math>\Delta c \cdot 10^5</math></u>	<u><math>\Delta d \cdot 10^9</math></u>
(A)	-1,538	-0,572	9,184	-4,18
(B)	2,58	-1,431	1,7070	-6

Las constantes de integración  $I_H$  e  $I_S$  se calculan a partir de las ecuaciones {5} y {7}, respectivamente, aplicándolas para la temperatura de 298,16°K.

Resultando:

$$\text{Reacción (A)} \quad I_H = -1012,43 \text{ cal/mol}$$

$$\text{Reacción (B)} \quad I_H = -2957,58 \text{ cal/mol}$$

$$\text{Reacción (A)} \quad I_S = 8,91 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

$$\text{Reacción (B)} \quad I_S = -13,33 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

Cálculo de la constante de equilibrio:

Ecuaciones que se aplican:

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \frac{I_H}{T} - \Delta a \ln T - \frac{\Delta b}{2} T - \frac{\Delta c}{6} T^2 + (\Delta a - I_S) \quad \{8\}$$

$$-\left( \frac{\Delta G^\circ}{T} \right)_T = 4,5757 \lg K \quad \{9\}$$

Los resultados de la aplicación de estas ecuaciones a las reacciones (A) y (B) se resumen en las Tablas III y IV.

## T A B L A III

Cálculo de la constante de equilibrio para la reacción (A)

$T^{\circ}\text{K}$	$I_H/T$ cal/mol $^{\circ}\text{K}$	$\Delta a \ln T$ cal/mol $^{\circ}\text{K}$	$\Delta b/2T$ cal/mol $^{\circ}\text{K}$	$\Delta c/6T^2$ cal/mol $^{\circ}\text{K}$
273,16	-3,7063	-8,6279	-0,7812	0,1291
293,16	-3,4535	-8,7366	-0,8384	0,1487
298,16	-3,3956	-8,7625	-0,8527	0,1537
303,16	-3,3396	-8,7842	-0,8670	0,1590
308,16	-3,2854	-8,8134	-0,8813	0,1643
313,16	-3,2329	-8,8338	-0,8956	0,1697
318,16	-3,1821	-8,8625	-0,9099	0,1751
323,16	-3,1329	-8,8865	-0,9242	0,1807
328,16	-3,0852	-8,9101	-0,9385	0,1863
333,16	-3,0388	-8,9333	-0,9528	0,1920



## T A B L A III (continuación)

Cálculo de la constante de equilibrio para la reacción (A)

$T^{\circ}\text{K}$	$\Delta d/12T^3$ cal/mol $^{\circ}\text{K}$	$\Delta G^{\circ}/T$ cal/mol $^{\circ}\text{K}$	$\log K_1$	$K_1$
273,16	-0,0071	-4,760	1,04131	11,00
293,16	-0,0088	-4,4627	0,9753	9,44
298,16	-0,0092	-4,3695	0,9549	9,01
303,16	-0,0097	-4,2824	0,9359	8,63
308,16	-0,0102	-4,1895	0,9156	8,23
313,16	-0,0107	-4,1072	0,8976	7,90
318,16	-0,0169	-4,0128	0,8770	7,53
323,16	-0,0117	-3,9258	0,8602	7,25
328,16	-0,01229	-3,8553	0,8426	6,96
333,16	-0,01285	-3,7765	0,8253	6,69

## T A B L A IV

Cálculo de la constante de equilibrio para la reacción (B)

$T^{\circ}\text{K}$	$I_H/T$ cal/mol $^{\circ}\text{K}$	$\Delta a \ln T$ cal/mol $^{\circ}\text{K}$	$\Delta b/2T$ cal/mol $^{\circ}\text{K}$	$\Delta c/6T^2$ cal/mol $^{\circ}\text{K}$
273,16	-10,8272	14,4733	-1,9531	0,2126
293,16	-10,0886	14,6557	-2,0961	0,2449
298,16	-9,9194	14,6990	-2,1318	0,2534
303,16	-9,7558	14,7337	-2,1676	0,2619
308,16	-9,5975	14,7845	-2,2033	0,2706
313,16	-9,4443	14,8260	-2,2391	0,2795
318,16	-9,2958	14,8668	-2,2748	0,2885
323,16	-9,1521	14,9071	-2,3106	0,2976
328,16	-9,0126	14,9467	-2,3463	0,3069
333,16	-8,8773	14,9857	-2,3821	0,3163

## T A B L A IV (continuación)

Cálculo de la constante de equilibrio para la reacción (B)

T°K	$\Delta d/12T^3$ cal/mol°K	$\Delta G^\circ/T$ cal/mol°K	log K <sub>2</sub>	K <sub>2</sub>
273,16	-0,0102	-7,6448	1,6707	46,85
293,16	-0,01260	-7,0007	1,5299	33,88
298,16	-0,01326	-6,8483	1,4966	31,38
303,16	-0,01394	-6,6649	1,4566	28,62
308,16	-0,01463	-6,5298	1,4270	26,73
313,16	-0,01536	-6,3903	1,3966	24,93
318,16	-0,01611	-6,2552	1,3670	23,28
323,16	-0,01688	-6,1243	1,3384	21,80
328,16	-0,01768	-5,9972	1,3107	20,45
333,16	-0,01850	-5,8737	1,2837	19,22

El cálculo de la distribución de productos se ha hecho aplicando la ley de acción de masas a las reacciones (A) y (B). Si llamamos  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  a las fracciones molares respectivas de 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno podemos escribir:

$$X_1 = \frac{1}{1 + K_1 + K_2}$$

$$X_2 = \frac{K_1}{1 + K_1 + K_2}$$

$$X_3 = \frac{K_2}{1 + K_1 + K_2}$$

A partir de estas ecuaciones se calcularon las distribuciones de productos para cada temperatura, en el intervalo comprendido entre 273,16°K y 337,16°K, por ser este intervalo el cubierto experimentalmente.

Los resultados se detallan en la Tabla V.

## T A B L A V

Composiciones de equilibrio entre 273,16°K y 333,16°K

Temp. °K	273,16	293,16	298,16	303,16	308,16
$x_1$	0,0170	0,0220	0,024	0,0260	0,0290
$x_2$	0,1885	0,2129	0,2176	0,2256	0,2288
$x_3$	0,8022	0,7626	0,7581	0,7482	0,7405

## T A B L A V (continuación)

Temp. °K	313,16	318,16	323,16	328,16	333,16
$x_1$	0,0300	0,0310	0,0330	0,0350	0,0370
$x_2$	0,2335	0,2367	0,2413	0,2450	0,2486
$x_3$	0,7369	0,7318	0,7254	0,7198	0,7142

Estos cálculos realizados a partir de las constantes de equilibrio de las reacciones propuestas (A) y (B), cuyos logaritmos se encuentran en (17), para las temperaturas de 298,16°K, 300°K y 400°K, dan como distribución de productos a

dichas temperaturas los resultados que se resumen en la Tabla VI.

T A B L A VI

Composiciones de equilibrio

Temp. °K	298,16	300°K	400°K
$x_1$	0,0260	0,0310	0,0820
$x_2$	0,2301	0,2201	0,2812
$x_3$	0,7433	0,7489	0,6366

La comparación de las Tablas V y VI pueden considerarse ciertamente concordantes, si bien se observan diferencias en cuanto a distintas proporciones en la distribución de productos, debido a no coincidir los distintos autores consultados en el valor de las funciones termodinámicas utilizadas en los cálculos anteriormente presentados.

### I.3. PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA

Aparte de la INTRODUCCION, la presente Memoria comprende la descripción de muy diversas técnicas experimentales, que han sido aplicadas a estudios realizados tan

to en fase homogénea como en fase heterogénea, así como de los consiguientes resultados obtenidos.

Por ello, se ha decidido englobar la descripción de las técnicas y presentación de los resultados en un mismo capítulo, estableciendo dentro de él una clara división según la fase a que se aplique dicha técnica.

Así, en el capítulo correspondiente a la PARTE EXPERIMENTAL se engloba la descripción completa de los catalizadores empleados, comunes a los diferentes tipos de estudios que han sido realizados, haciendo especial mención de la elección y preparación de los soportes, que en el caso de los experimentos de catálisis heterogénea incluye un estudio sobre la gelificación del ortosilicato de tetraetilo en medio alcohólico.

Los sistemas cinéticos han dado origen al apartado que lleva su nombre, en el cual se incluye la descripción general del aparato de manejo de gases y, en dos subdivisiones independientes, se da cuenta de los distintos tipos de reactores empleados según se trate de estudios cinéticos en fase homogénea y en fase heterogénea.

Asimismo, en este apartado II.3 se incluye el sistema cromatográfico de análisis de productos gaseosos.

Los distintos resultados obtenidos se detallan en el apartado II.4, estableciéndose dos subapartados independientes según sean resultados de estudios espectrofotométricos o cinéticos.

Dado que los datos experimentales obtenidos han de ser sometidos a cálculos cinéticos a fin de determinar el mecanismo de la reacción, se han presentado en un nuevo apartado, estableciendo la diferencia entre mecanismo de la reacción en fase líquida y mecanismo en fase sólida. Se incluye una breve descripción del sistema de cálculo electrónico empleado.

En el capítulo de DISCUSION DE RESULTADOS, se exponen las consideraciones generales y las conclusiones que se extraen de los trabajos anteriormente expuestos, se establece una discusión independiente de los sistemas líquido-gas y sólido-gas, para después relacionarlos en una Discusión Conjunta.

Finalmente, con la presentación de RESUMEN y CONCLUSIONES, se exponen de un modo más concreto las ideas y resultados obtenidos en este estudio.

Completa la presente Memoria, la relación ordenada de las citas bibliográficas que figuran en ella.



## II. PARTE EXPERIMENTAL

### II.1. PRODUCTOS Y REACTIVOS QUIMICOS.

Los productos empleados en este estudio han sido:

1 - Buteno.- El 1 - buteno fue suministrado por Phillips Petroleum Company. Con un grado de pureza de 99,87 moles por ciento. La determinación de impurezas fue realizada por la casa suministradora, mediante espectro de fotometría infrarroja, dando como impureza más probable el 1,3 - butadieno.

Cis - 2 - buteno.- El cis - 2 - buteno empleado fue suministrado asimismo, por la Phillips Petroleum Company. La determinación de impurezas, por el método de determinación del punto de congelación, da una riqueza global del 99,90 moles por ciento. Siendo la impureza más probable el trans-2 - buteno.

Trans - 2 - buteno.- Corresponde al lote N° 1161 de la Phillips Petroleum Company, división de Oklahoma, que determinó el grado de pureza, 99,79 moles por ciento, por estudio del punto de congelación y espectrofotometría infrarroja. Siendo las impurezas encontradas 1,3 butadieno, cis - 2 - buteno y butano.

Nitrógeno.- El nitrógeno utilizado en los experimentos, fue el correspondiente a la referencia A-28 del catálogo de la S. E. O. De un grado de pureza del 99,8%, tiene como impurezas:

$H_2O$	5 v.p.m.
$O_2$	3 v.p.m.
$H_2$	10 v.p.m.
Gases nobles	0,15% en volumen

Helio.- El helio usado como gas portador en cromatografía fue el N - 45 en el catálogo de la S. E. O. y cuya riqueza es del 99,995% en volumen.

Las impurezas máximas, según datos de la firma suministradora, son:

$H_2O$	5 v.p.m.
$N_2$	20 v.p.m.
$O_2$	5 v.p.m.
$H_2$	1 v.p.m.
$CnH_{2n}$	1 v.p.m.

Cloruro de paladio.- En este trabajo se utilizó cloruro de paladio procedente de dos casas suministradoras. Cloruro de paladio Fluka, puro, anhidro. Con un contenido en paladio del 60% en peso, que corresponde a una pureza del 100% en cloruro de paladio; y el mismo producto de la B. D. H. con idénticas características. No se encontraron diferencias

entre los cloruros de paladio de Fluka y B. D. H.

Diglyma.- Eter dimetílico del dietilén glicol

$(\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_2\text{O}$ . Fue suministrado por Fluka A. G. Buchs SG. De un grado de pureza del 99,5%, calculado por cromatografía de gases:

Sus características físicas son:

$$Kp_{11} = 60 - 62^\circ\text{C}$$

$$d_4^{20} = 0,943$$

$$n_D^{20} = 1,408$$

$$T_{\text{eb.}} = 160^\circ\text{C} \text{ a } 760 \text{ mm de Hg}$$

Tensión de vapor a  $25^\circ\text{C.} = 5 \text{ mm de Hg.}$

Silicato de tetraetilo.-  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SiO}_4$ . Fue suministrado por B. D. H. Su grado de pureza determinado por cromatografía de gases fue del 95%.

Constantes físicas:

$$d_4^{20} = 0,931 \text{ gr /ml.}$$

$$T_{\text{eb.}} = 165^\circ\text{C}$$

$$n_d^{20} = 1,382$$

Alcohol etílico.- Nos fue suministrado por la casa Merck como alcohol etílico absoluto; su grado de pureza, determinado por cromatografía de gases, es del 99,8% en peso.

## II.2. CATALIZADORES.

El planteamiento del presente trabajo: Identificación, durante la reacción, de los compuestos intermedios operantes en la isomerización catalítica de los butenos en medios homogéneos y heterogéneos, hace necesario la posibilidad del estudio espectrofotométrico de los catalizadores durante la reacción. •

Este estudio presenta dificultades experimentales evidentes, para el caso del sistema sólido-gas. Aparte del sistema experimental adecuado, se deben conseguir unos disolventes líquidos y soportes sólidos de transparencia suficiente. Por ello describimos especialmente los detalles experimentales de la preparación de las muestras.

Como elemento catalíticamente activo se ha elegido el catión paladio (II), según aconsejaba el estudio previo, y se ha indicado en la "Justificación de la Idea", por su capacidad de formar complejos debido a presentar orbitales "d" no ocupados.

Por ello en este apartado, considerando que ya ha sido justificado el empleo de la fase catalíticamente acti-

va, se centrará la exposición en la justificación de los disolventes, soportes y métodos de regeneración empleados, que permiten el estudio espectroscópico ya mencionado.

#### II.2.1. Catalizadores líquidos

Dada la importancia que el disolvente empleado tiene por su influencia en las reacciones catalíticas realizadas en fase líquida, se ha considerado conveniente dividir la presente exposición en dos subapartados, en el primero de los cuales se da cuenta de la "Elección del Disolvente", reservándose el segundo a la "Preparación del Catalizador" propiamente dicho.

##### II.2.1.1. Elección del disolvente.

La elección del disolvente del cloruro de paladio se basó en el estudio bibliográfico de las posibles reacciones secundarias que pudieran interferir con la elegida para este estudio.

Uno de los mayores inconvenientes que se presentan en el desarrollo experimental del estudio de reacciones catalizadas por el catión paladio (II), es la precipitación de paladio metálico, debido a la presencia de compuestos que hagan reductora la atmósfera de la reacción (20,21). Este inconveniente fue evitado haciendo vacío en el conjunto del sistema de reacción, previamente a la carga del reactor

con el sistema catalítico y los gases reaccionantes.

El vacío aplicado al sistema fue realizado con una línea normal de difusora de mercurio, logrando una presión inferior a  $10^{-5}$  mm de mercurio.

Trabajar a pequeña presión obliga a la utilización de disolventes de baja tensión de vapor, a fin de evitar la desaparición de la fase líquida durante el funcionamiento.

Existe, además, un requerimiento químico principal: El peligro de precipitación de paladio metálico, que se hace más patente en presencia de catalizadores nucleofílicos, que inducen la reacción del complejo de olefina-paladio (II) hacia la oxidación de olefinas, reduciéndose el catión paladio (II). En este caso se observa un ennegrecimiento progresivo de la disolución catalítica debido a la presencia de paladio metálico en forma coloidal y la disminución de la velocidad de oxidación. Existe un método que emplea el complejo olefina-paladio (II), en presencia de agua, para la oxidación de etileno a aldehído acético (22).

En medio no acuoso, el complejo olefina-paladio (II), reacciona con numerosos compuestos nucleofílicos para la formación de compuestos vinílicos (23).

Son numerosos los trabajos que ponen de manifiesto la acción de los substituyentes nucleofílicos y el intercambio protónico que originan entre el complejo olefina-paladio (II) y el medio de reacción, (24, 25, 26, 27). Por tanto, una de las características del disolvente ha de ser la de carecer de fuerte carácter nucleofílico; debe disponer, sin embargo, de electrones desapareados capaces de coordinarse con el catión paladio (II).

Por otra parte, se ha comprobado experimentalmente la influencia de los ligandos inertes, respecto a la acción del complejo olefinas-paladio (II) y en la velocidad de absorción de olefinas por disoluciones de paladio (II), que como era de esperar disminuye según aumenta el carácter estabilizante del ligando. Por ejemplo, la adición de ioduro sódico a una disolución de cloruro de paladio anula, prácticamente, la absorción de etileno por el catión paladio (II) de dicha disolución (19).

Los aniones voluminosos, fosfato, nitrato, sulfato, perclorato, etc., no influyen, en ningún sentido, en la absorción de olefinas por disoluciones de cloruro de paladio.

Las consideraciones anteriores indicaron la conveniencia de la utilización de "diglima", éter dimetílico del dietilén glicol,  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$ , como disolvente adecuado del cloruro de paladio, catalizador de

la reacción de isomerización de los butenos lineales. Las razones son:

- a) baja tensión de vapor, cinco milímetros de mercurio a veinticinco grados centígrados.
- b) carecer de nucleofilidad apreciable.
- c) su gran volumen molecular.
- d) no tener carácter reductor.

El hecho de formar complejos de coordinación débiles con el catión paladio(II) permiten preveer, finalmente, que no interferirá de manera apreciable en la reacción de isomerización.

II.2.1.2. Preparación de catalizadores líquidos.

Los catalizadores empleados en los estudios en fase líquida se preparan disolviendo cloruro de paladio(II), cuyas características han sido ya descritas en (II.1.), en el disolvente previamente elegido: Diglima.

La técnica empleada fue: A un determinado volumen de disolvente, medido en matraz aforado, se le añade cloruro de paladio en exceso hasta lograr una disolución saturada. A continuación, se centrifuga y filtra la disolución así obtenida, hasta eliminar totalmente el cloruro de paladio.



dio no disuelto.

Debido a las dificultades que se presentan al disolver cloruro de paladio en diglima, dado que la pequeña solubilidad del cloruro de paladio dificulta enormemente la preparación de soluciones concretas, diluidas, por pesada, se decidió utilizar para todos los experimentos la disolución de diglima saturada en cloruro de paladio.

La ventaja principal que aporta la elección de esta concentración reside en el hecho de que cinco centímetros cúbicos de la disolución saturada, diluidos en diglima hasta un total de cien centímetros cúbicos, presenta, un máximo de absorción de 1,1 unidades de absorbancia para una longitud de onda de 240 nm. La aplicación de la ley de Beer, cuyo cálculo se detalla en II.4.1.1., a este valor máximo de absorción, permite deducir que la concentración de la disolución así diluida es de  $6,6 \cdot 10^{-5}$  moles/litro, en cloruro de paladio. A partir de este valor se calculó la concentración de la disolución saturada, resultando ser de  $1,32 \cdot 10^{-3}$  moles/litro. Siendo ésta la concentración de la disolución catalítica empleada en todos los experimentos.

## II.2.2. Catalizadores sólidos

Se ha señalado anteriormente la elección del elemento catalíticamente activo. Aquí se tratará de la elección del soporte de dicho elemento en los estudios de catálisis heterogénea que forman parte de este trabajo, así como de la preparación de dicho soporte, que comprende un estudio sobre la gelificación, y de su impregnación y regeneración.

### II. II.2.2.1. Estudio sobre gelificación.

La necesidad de disponer de soportes de las características ópticas adecuadas, originó que como parte del presente trabajo se incluyera un estudio sobre la hidrólisis de silicatos, a fin de determinar los métodos de obtención y preparación de geles de sílice en condiciones tales que presentarían al final de su génesis una transparencia suficiente.

Una revisión bibliográfica sobre el tema general de gelificación indicó la inconveniencia de utilizar la hidrólisis de silicatos inorgánicos para la preparación de dichos soportes. Las dificultades que implica la eliminación de los electrolitos producidos en la hidrólisis, que quedan englobados en el hidrogel formado al producirse la neutralización del silicato por un ácido, no permiten garantizar una eliminación de éstos hasta el grado exigido por razones espectroscópicas. Es decir, el principal inconveniente que se encuentra para preparar geles de la debida transparencia en la región ultravioleta del espectro, es la presencia de electro-

litos, capaces de absorber gran parte de la luz incidente sobre el gel, y de muy difícil eliminación por lavado; electrolitos que, si bien no interfieren, en pequeña cantidad, en estudios de actividad catalítica, si pueden hacer imposible el estudio espectrofotométrico de los catalizadores.

Por esta razón se descartó el método clásico de preparación de gel a partir de silicato inorgánico, centrándose el interés del trabajo en el estudio de la gelificación de silicatos orgánicos, que debido a la no producción de electrolitos en la gelificación no presentan los problemas de lavado anteriormente mencionados.

Elección del silicato orgánico: Tras una revisión de la bibliografía (28, 29, 30, 31) sobre el tema, se decidió la utilización de ortosilicato de tetraetilo,  $\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , OSTE, como compuesto más conveniente, por haber sido su hidrólisis utilizada anteriormente para la obtención de sílice.

La hidrólisis del OSTE puede realizarse tanto en presencia de ácidos como de álcalis, estando la velocidad de hidrólisis controlada por las concentraciones de ácido y base, respectivamente. La extensión de la hidrólisis puede ser controlada en el grado deseado por la adición al silicato orgánico de la apropiada cantidad de agua. Los productos

de su hidrólisis son ácido silícico y alcohol etílico (32).

Como catalizadores más frecuentes se utilizan ácidos minerales, amoníaco, carbonato amónico y cloruro amónico.

#### Ensayos de gelificación en medio acuoso:

Se realizaron una serie de ensayos encaminados a aclarar la influencia de la relación agua/ortosilicato, en la hidrólisis de éste. Los resultados, puramente cualitativos, son interesantes en cuanto que ayudan a establecer conclusiones sobre el efecto de esa relación.

Los experimentos, realizados a 25°C y con una proporción variable de agua, entre el 10 y el 75% en peso, indican que, tanto en los casos en los cuales hay un exceso de agua como en los que hay un exceso de silicato, la hidrólisis da como producto final un gel pulverulento sin apariencia vítrea. Las hidrólisis realizadas con composiciones cercanas a la estequiométrica de la reacción de hidrólisis total, 35% en peso de agua con respecto a OSTE, proporcionan geles de mayor tamaño de grano y cierta apariencia vítrea.

#### Ensayos de gelificación en medio básico:

En estos ensayos se utilizaron las mismas proporciones de agua que en las gelificaciones en medio acuoso, del

10 al 75% en peso. Sobre las mezclas de agua-ortosilicato de tetraetilo se agregaron gotas de disoluciones 2N de cloruro amónico, carbonato amónico, bicarbonato amónico e hidróxido amónico, respectivamente, hasta  $\text{pH} = 8$  determinado con papel indicador. Se detallan a continuación, los resultados obtenidos, simplificándolos a favor de una mayor brevedad en la exposición.

a) Ensayos con cloruro amónico:

Los geles obtenidos para un porcentaje en agua del 35% tienen características vítreas, presentando una transparencia apreciable. Su dureza extrema dificulta su utilización posterior.

Para porcentajes de agua menores del 35%, disminuye el carácter compacto de los geles paralelamente a la disminución del porcentaje de agua. Por debajo del 20% se obtienen geles pulverulentos sobre los que sobrenada ortosilicato sin hidrolizar.

Para porcentajes en agua superiores al 40%, se aprecia un aumento en el carácter pulverulento del gel; a un porcentaje en agua del cincuenta por ciento y superiores, se aprecia el enturbamiento de la mezcla sin que aparezca torta compacta. El tiempo de gelificación es variable entre dos y cinco horas, siendo mínimo para la proporción del 35%.

b) Ensayos con carbonato amónico:

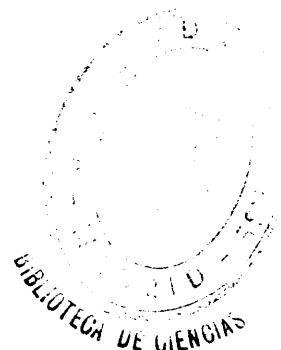
Se obtuvieron resultados semejantes a los anteriores, si bien, se apreciaba un aumento del tiempo de gelificación, que es siempre superior a tres horas.

Los geles obtenidos a partir de mezclas comprendidas entre el 20% y el 35% de agua conservan su transparencia después del secado, dando fragmentos cristalinos de gran dureza y forma concoidal muy difícil de pulir.

El tiempo de gelificación osciló entre tres y cinco horas.

Los geles producidos con mayores proporciones de agua una vez secados a la estufa de vacío a 60°C, forman un polvo cristalino blanco y opaco, inútil para nuestros propósitos.

La gelificación debe ser realizada, en todos los casos, sin agitación; excepto por unos breves momentos iniciales, claro está. En los casos en que se ha mantenido más de 30 minutos, o se ha pretendido acelerar la reacción a temperaturas próximas a la de ebullición, se han obtenido geles pulverulentos, inútiles.



c) Ensayos de gelificación en medio alcohólico:

Este hecho comprobado de que la transparencia del producto final exige tiempos grandes de gelificación hizo menos interesante el efecto catalítico de las sales.

Se planteó el problema, entonces, como un problema de hidrólisis pura del OSTE con agua. Dado, sin embargo, que ambos compuestos son prácticamente inmiscibles, resultaría muy lenta una hidrólisis sin agitación que aumentase la interfase y ya hemos mencionado que la agitación origina productos opacos, granulados.

La solución a este dilema, consiste en preparar un sistema tal que los reaccionantes formen una sola fase por adición de un tercero que disuelva a ambos. La elección de ese tercero es, en principio, inmediata: El alcohol etílico, producto de la hidrólisis, cumple la condición de disolver a ambos, y es, además, un compuesto que no contamina el sistema.

Por ello, se planteó la necesidad de determinar las solubilidades relativas de los tres compuestos dada la ausencía de datos referentes a este sistema ternario.

Los experimentos fueron realizados a dos temperaturas, 20 y 50°, determinando los puntos en que una pequeña adición de uno de los componentes a una mezcla de los tres originaba la aparición de una segunda fase.

Así se han determinado los datos expuestos en la Tabla VII y VIII. Con ellos se ha construido el diagrama ternario de solubilidad expuesto en la Fig. 1. La zona inferior agrupa los puntos de separación del sistema en dos fases.

Por carecer de importancia para los fines propuestos la determinación de las líneas de reparto, se ha prescindido de completar el diagrama en esa faceta; se ha obviado así el problema analítico que eso representaría.

Una vez determinado el diagrama, es preciso determinar los puntos más adecuados para la hidrólisis. Para ello caben dos premisas, parcialmente expuestas anteriormente:

1) La máxima velocidad de hidrólisis sin agitación corresponde a la proporción estequiométrica agua/OSTE. 2) Cuanto menor sea la proporción inicial de alcohol tanto más gel obtendremos de la hidrólisis.

Por ello, se hace conveniente ensayar la hidrólisis en zonas próximas a la línea de máxima solubilidad, y, de acuerdo con la primera premisa, próximas a la línea AB de la Fig. 1, que expresa la proporción estequiométrica de hidrólisis agua/OSTE.

De todos modos, se han ensayado también puntos correspondientes a la zona bifásica, próximo a la línea de separación, con el fin de acotar bien la zona de experimentos.



T A B L A VII

DIAGRAMA TRIANGULAR DE DISTRIBUCION DE FASES

Datos sobre los que se determina T = 20°C

Volumen . cm <sup>3</sup>			Peso gramos			%, en peso		
Alcohol	Agua	OSTE	Alcohol	Agua	OSTE	Alcohol	Agua	OSTE
50	19,60	169,91	19,60	39,20	159,03	18,1	9,3	73,0
50	18,91	82,32	19,60	18,92	77,05	29,0	14,0	57,0
50	18,10	52,21	19,60	18,10	48,86	36,5	18,0	45,5
50	24,50	36,64	19,60	24,50	34,29	40,0	25,0	35,0
50	23,95	25,59	19,60	23,95	23,95	45,0	27,5	27,5
50	26,29	18,71	19,60	26,69	17,51	47,0	32,0	21,0
50	28,40	13,24	19,60	28,40	12,39	49,0	35,5	15,5
50	34,30	8,72	19,60	34,30	8,16	48,0	42,0	10,0
50	41,75	4,55	19,60	41,75	4,25	46,0	49,0	5,0
50	55,45	1,01	19,60	55,55	0,94	41,0	58,0	1,0

T A B L A VIII

DIAGRAMA TRIANGULAR DE DISTRIBUCIÓN DE FASES

Datos sobre los que se determina  $T = 50^{\circ}\text{C}$

Volumen . $\text{cm}^3$			Peso gramos			%, en peso		
Alcohol	Agua	OSTE	Alcohol	Agua	OSTE	Alcohol	Agua	OSTE
50	40,09	304,59	39,20	40,09	285,09	11,0	80,0	9,0
50	43,42	144,26	39,20	43,42	135,02	19,0	64,5	16,5
50	47,91	92,48	39,20	47,91	86,56	24,0	53,0	23,0
50	53,57	62,82	39,20	53,57	58,79	28,0	42,0	30,0
50	56,55	48,05	39,20	56,55	44,97	30,5	35,0	34,5
50	64,06	35,33	39,20	64,06	33,06	32,0	27,0	41,0
50	54,41	24,63	39,20	54,40	23,05	34,0	29,0	37,0
50	83,93	17,00	39,20	85,93	15,90	32,0	13,0	55,0
50	104,38	17,63	39,20	104,38	16,50	28,5	12,0	59,5
50	177,90	3,97	39,20	177,90	3,71	21,5	2,0	76,5



# Diagrama triangular de distribución de fases

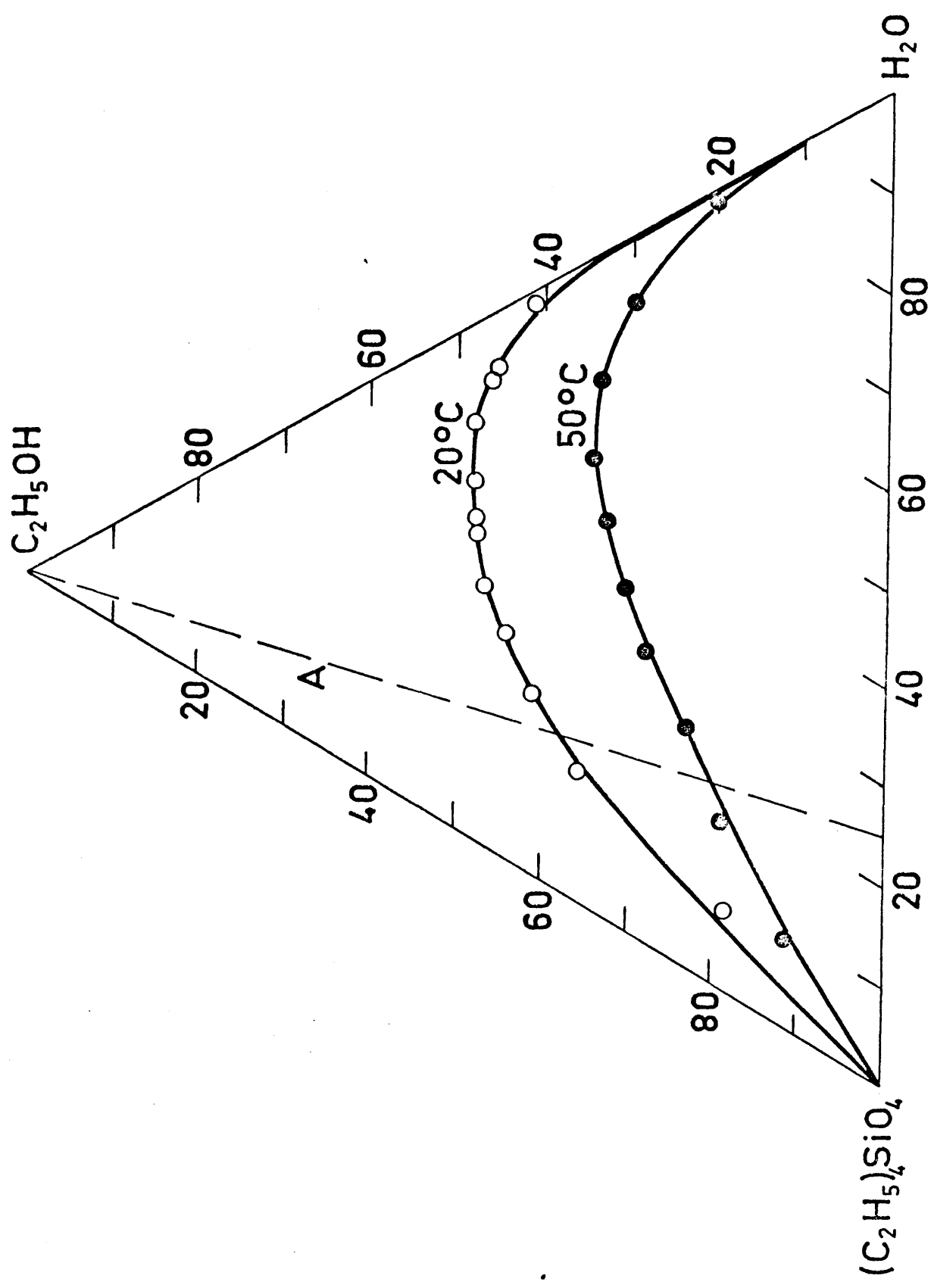


Fig. 1



tan ser pulvulentos y, consecuentemente, opacos.

De la consideración de los resultados anteriores se deducen como mejores condiciones para la hidrólisis: Temperaturas bajas y puntos de la interfase.

Para comprobar el efecto de la proporción agua/OSTE se planeó una serie de ensayos con composiciones variables a lo largo de la línea de separación de las regiones.

La observación visual de los geles obtenidos confirma la conclusión de que la proporción más adecuada es la estequiométrica, 35% de agua con respecto a OSTE.

#### Activación y secado

Los geles preparados según las especificaciones indicadas en el apartado anterior fueron secados a la temperatura de 110°C y, activadas a 600°C, siguiendo las normas que a este fin se encuentran en la bibliografía (29,33).

El secado de los geles va acompañado por una contracción de volumen que origina su rotura. Para un mismo gel las fracturas de su masa aumentan con el espesor y disminuyen cuando este gel ha sido secado durante un cierto tiempo al aire, a temperatura ambiente. Esto indica lo conveniente que

es no proceder inmediatamente al secado de los geles a temperaturas más altas, y estudiar la forma de obtener finas láminas a fin de que el gradiente de humedad entre la superficie del gel y su interior sea mínimo, evitando de este modo las roturas al eliminar lo que nosotros supusimos que era la causa principal de ellas.

Por los motivos anteriormente expuestos, se estudió la altura óptima de que debía alcanzar la solución en los cristalizadores en los que se verificaba la hidrólisis.

La altura óptima de gelificación resultó ser de 1 centímetro.

Para valores superiores, se obtenían geles que, o bien rompían al secar, o debían ser reducidas en su espesor por limado y pulido, operaciones extremadamente difíciles por la dureza de estas masas vítreas. En cambio, las obtenidas para la mencionada altura, una vez secadas y sinterizadas, pueden utilizarse directamente, sin más que cortarlas a las dimensiones deseadas, que dependen de las dimensiones de las células de espectrofotometría a utilizar.

#### II.2.2.2. Impregnación y regeneración.

Los geles obtenidos en la gelificación del silicato de tetraetilo, una vez secos a temperatura ambiente, se secaron a la estufa a 110°C durante doce horas y se sinterizaron

a 600°C durante 24 horas.

La impregnación se lleva a cabo poniendo en contacto el gel con una disolución de cloruro de paladio en ácido perclórico 1M y ácido clorhídrico, con una relación de paladio a anión cloruro mayor de 500. El paladio en estas condiciones se encuentra formando el complejo tetracloro paladio  $(\text{PdCl}_4)^{-2}$ .

Estudiada esta disolución por espectrofotometría ultravioleta y visible, se obtiene un espectro de absorción que se corresponde con el ya reseñado (29).

El máximo de absorción correspondiente a 268 nm y con un coeficiente de extinción  $\epsilon = 12,000$ , se utilizó para el análisis cuantitativo de la disolución mediante la aplicación de la ley de Beer, resultando una concentración de la solución de impregnación  $e = 0,005$  molar en Pd (II).

La cantidad de paladio absorbida en la sílice se determinó disolviendo una muestra de catalizador en ácido fluorhídrico, calentándose la disolución obtenida hasta que la comprobación de su contenido en sílice, mediante la adición de ácido clorhídrico, dio resultado negativo.

Se desplazó el ácido fluorhídrico con una solución mezcla de ácido clorhídrico y perclórico, a fin de desalojar



el fluorhídrico y se determinó el contenido en paladio de dicha disolución por espectrofotometría.

Los resultados obtenidos dieron una concentración de paladio en la sílice  $c = 3,9 \cdot 10^{-16}$  moles de Pd/g. de catalizador.

La determinación del área específica del catalizador se realizó según el método BET por adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido procesándose los datos de adsorción con el sistema 7070 de I.B.M.

Los resultados obtenidos se pueden resumir:

Catalizador en granos  
específica:  $247,08 \text{ m}^2/\text{g}.$

Catalizador en placas  $235,90 \text{ m}^2/\text{g}.$

Estas placas presentan unas características que se detallan en II.3.1.

### II.3. TECNICAS EXPERIMENTALES

Para su descripción las diversas técnicas experimentales utilizadas se separan en dos apartados, que corresponden al empleo de técnicas espectrofotométricas o de técnicas cinéticas clásicas, respectivamente.

## II.3.1. Espectroscopía

Por aplicarse esta técnica a dos fases distintas, líquida y sólida, para su descripción se establecen dos subapartados, en los que distinguen las diferencias experimentales que se originan, cuando se aplica dicha técnica a una u otra fase.

### II.3.1.1. Espectroscopía de la fase líquida.

En repetidas ocasiones se ha mencionado la influencia del oxígeno y de la presencia de trazas de agua en el comportamiento del sistema catalítico olefina-catión paladio (II). Por tanto las técnicas experimentales que se apliquen al estudio de dicho complejo han de tener muy en cuenta esta influencia.

Así, en los estudios espectrofotométricos llevados a cabo en el presente trabajo, los útiles experimentales han sido modificados, en función de las consideraciones anteriores, de manera que el sistema catalítico se haya, en todo momento, aislado de la atmósfera, evitándose de este modo su contaminación.

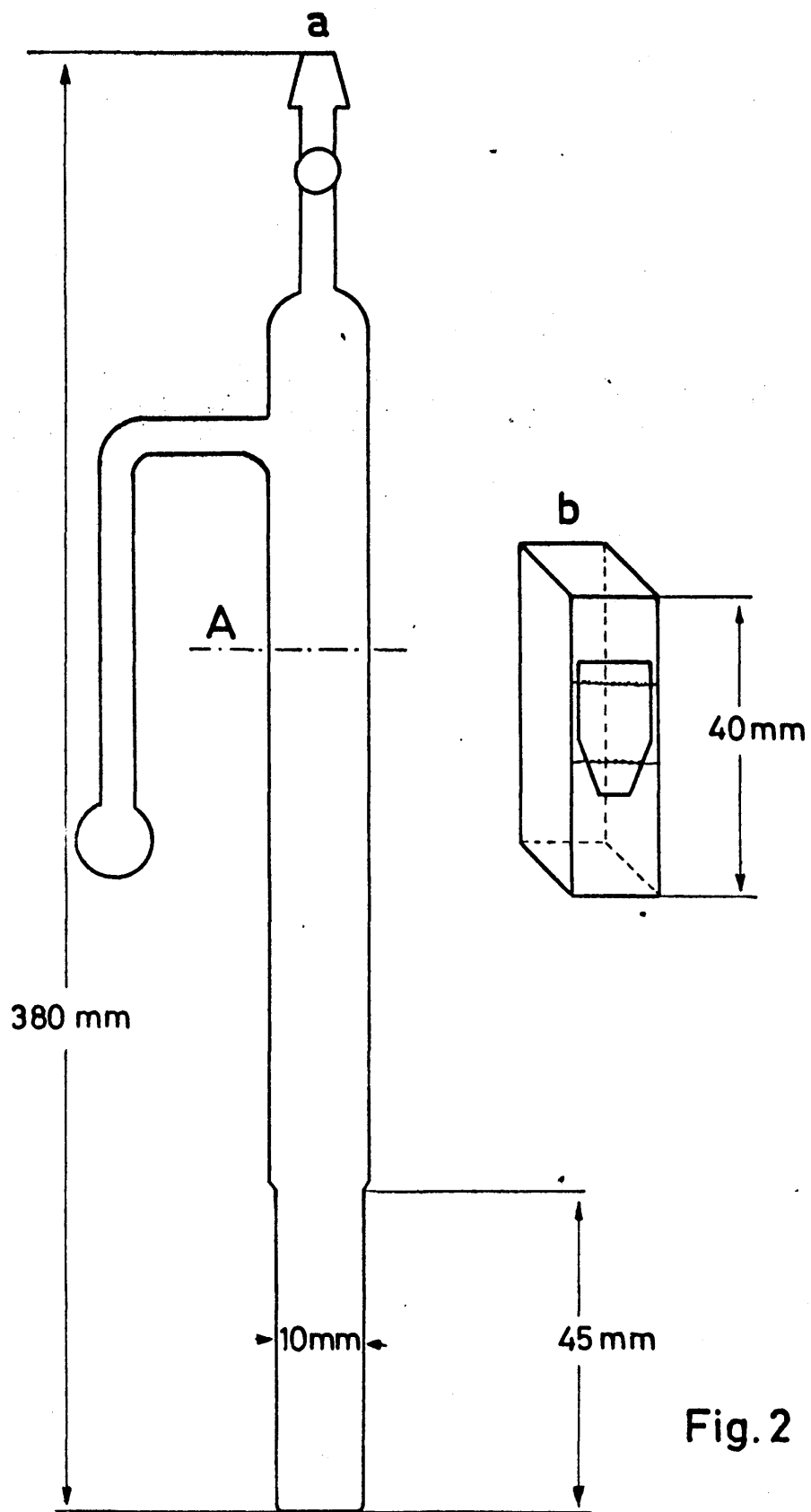
La técnica desarrollada consistió en: se modificaron convenientemente, dos células de diez milímetros de camino óptico, usuales en espectrofotometría, soldándolas una escala de cuarzo-pyrex, a fin de poder dotarlas del apropiado siste-

ma de llaves de vacío, que permiten desalojar totalmente el aire de su interior mediante su conexión al conjunto de medida de presión y volumen de gases. Una vez desalojado el aire, cuando en el McLead se aprecia una presión de  $10^{-5}$  Torr, se inyecta en las células la disolución de diglima-cloruro de paladio a través de la goma de cierre situada en (A). Fig. (2a).

Las células, cargadas con la disolución catalítica, son sometidas de nuevo a vacío, ahora, hasta que en el manómetro E (Fig. 6), se lee una presión de 5 Torr, que corresponde a la presión de vapor de la diglima, estimada por este procedimiento, para una temperatura de veinte grados centígrados. Después de persistir el sistema, durante diez minutos, en esta presión, se interrumpe la operación de vacío.

La disolución de cloruro de paladio en diglima, tratada de la manera anteriormente descrita, se estudió mediante técnicas espectrofotométricas con los resultados que se detallan en II.4.1.1.

Una vez cargada la célula con la disolución catalítica y desalojado el aire de su interior se procede a la introducción del gas reaccionante en la misma. Operación que se lleva a cabo poniéndola en comunicación con el sistema de medida de presión y volúmenes de gases e introduciendo en éste





la cantidad deseada de gas reaccionante mediante el control de la altura de mercurio en el manómetro E y la bureta F (Fig. 6), merced a las llaves de doble vía, vacío-aire, de que va dotado el sistema.

Los resultados experimentales obtenidos a través del estudio espectrofotométrico del complejo olefina-paladio formado en el sistema catalítico anteriormente descrito se detalla en II.4.1.1.

#### II.3.1.2. Espectroscopía de la fase sólida.

En el apartado II.2.2., se hacía referencia a las condiciones estructurales que debe reunir un sólido para poder efectuar sobre él estudios espectrofotométricos. Aquí se tratan, fundamentalmente, los problemas que plantean en la realización de dichos estudios, las sustancias adsorbidas sobre su superficie, y la forma en que fueron abordadas en el presente trabajo. Debe recordarse que la misión que en este estudio tiene dicho sólido es servir de soporte a la fase catalíticamente activa, el catión paladio (II).

#### Dispositivo experimental

De los fragmentos de gel de sílice obtenidos en una misma hidrólisis del ortosilicato de tetraetilo una vez tratados de la manera que posteriormente se indica, se eligieron los que por sus características geométricas (forma y tamaño)

resultaban más adecuados para el sistema experimental que más adelante se describe: Estos fragmentos, cortados convenientemente en forma de placas rectangulares de seis milímetros de base y con una altura que osciló entre diez y veinte milímetros, se sujetaron a sendas jaulillas, que se representan en la Fig. 2b . Esta jaulilla está construida con barras de cuarzo de 1 mm de diámetro y sus dimensiones aproximadas están señaladas en la figura. La placa de gel de sílice está colocada en la posición, aproximada, que se señala en la figura, sujeta con hilo de platino de 0,2 mm de espesor.

El conjunto formado por cada una de las placas y su soporte, se introduce en una célula de espectrofotometría, fabricada en cuarzo, apta para su utilización en las regiones ultravioleta y visible, de diez milímetros de camino óptico y, a la cual se le ha soldado previamente una escala cuarzo-pyrex, que permite dotar al conjunto así formado de una llave de vacío y de un cono a través de los cuales se puede manejar el sistema gaseoso del interior de la célula.

El esquema de una de estas células está representado en la Fig. 2a . En ella se ha señalado por (A) la línea aproximada del corte que, practicado en la zona correspondiente al pyrex, permite sacar la jaulilla con la placa, cada vez que se considere necesario.

La colocación de las placas en las células, se ha basado en la forma de rayos de luz que atraviesan las células, que es una constante de construcción del espectrofotómetro empleado. En la Fig. 3 , representamos la correspondiente a nuestro caso obtenida del manual de UNICAM para su espectrofotómetro SP700A.

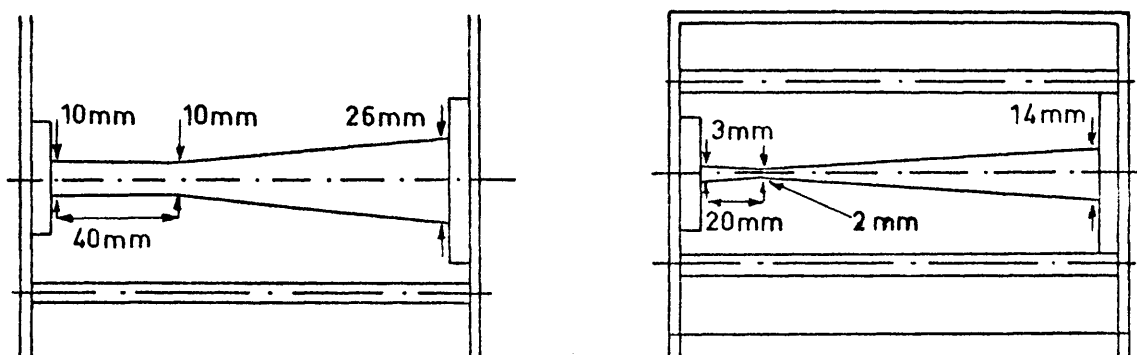


Fig. 3

En ella se observa que el rayo de luz tiene un espesor de tres milímetros en la zona en la cual se coloca la placa a estudiar. Es conveniente, a fin de evitar la posible dispersión de luz, limitar la superficie de la célula expuesta a la luz. Para ello, sobre las dos células empleadas se



adhirieron, en su plano anterior, cintas negras en las que se habían practicado ventanas rectangulares de tres milímetros de base y diez milímetros de altura.

Se comprueba la permanencia de las constantes ópticas de las células, después de la adición de las ventanas, determinando la línea base con las células llenas de agua destilada, antes y después de la incorporación de dichas ventanas.

La correcta colocación de la placa y de la ventana dentro de la zona atravesada por el rayo de luz se comprueba mediante inspección visual en la zona del visible para una longitud de onda de 550 nm, que corresponde al color verde, viéndose perfectamente la alineación de la placa y la ventana con el rayo de luz que las atraviesa.

#### Purificación del soporte

El procedimiento de obtención del soporte induce a pensar que las únicas sustancias absorbidas deben ser alcohol y agua; aunque cabe la posibilidad de una tercera impureza constituida por ortosilicato de tetraetilo sin reaccionar.

De acuerdo con estas previsiones el soporte fue tratado de manera que permite suponer la eliminación de dichas impurezas, a fin de lograr, la máxima transparencia en la re

gi3n ultravioleta visible.

El gel de s3lice, antes de su incorporaci3n a la jaulilla de cuarzo, se secaba a 110°C durante doce horas y se calentaba a 600°C en corriente de ox3geno por espacio de cuarenta y ocho horas, para quemar as3 toda posible sustancia org3nica absorbida, incluido el ortosilicato de tetraetilo sin reaccionar.

Posteriormente, y ya incorporado a su jaulilla, se realizaba, dentro de la c3lula de espectrofotometr3a, un tratamiento tambi3n a 600°C, durante doce horas, en vac3o, con lo cual se lograba desorber el agua y los gases residuos de la combusti3n anterior.

Este tratamiento se repiti3 en los casos en los que se ve3a que aun pod3a ser modificado el espectro de absorci3n de la placa.

La repetici3n del tratamiento origin3 que a veces el tiempo total de calentamiento a vac3o llegase a ser de seis horas.

En la Fig. 4 , puede verse el espectro de un gel de s3lice. Como referencia se ha tomado otra placa de gel de id3nticas caracter3sticas.

La curva, 4a, corresponde al espectrofotograma del soporte cuando se le ha sometido al tratamiento térmico a vacío durante dos horas, la curva, 4b, corresponde al mismo soporte cuando se ha repetido el tratamiento, la curva, 4c, corresponde a la prolongación del tratamiento durante seis horas.

Como se aprecia en la observación de la figura, se ha logrado un gran avance en la transparencia del sólido, que permite pasar a la etapa posterior de impregnación.

### Impregnación

Hasta aquí, se ha descrito el dispositivo experimental que permite realizar estudios espectroscópicos de sólidos compuestos. Pasamos a continuación a describir los problemas, que pudieramos llamar químicos, que plantea la impregnación de dichos soportes.

La impregnación se llevó a cabo por inmersión de una de las placas en una disolución de cloruro de paladio, ácido clorhídrico y ácido perclórico, cuyas características han sido ya indicadas en II.2.2.2.

Después de su impregnación durante dos horas en un rotavapor, es necesario volver a secar y reactivar las placas, operación que se lleva a cabo sujetando la placa impregnada a su jaulilla, cerrando la célula por soplado y manteniéndola durante veinticuatro horas en vacío a la temperatura

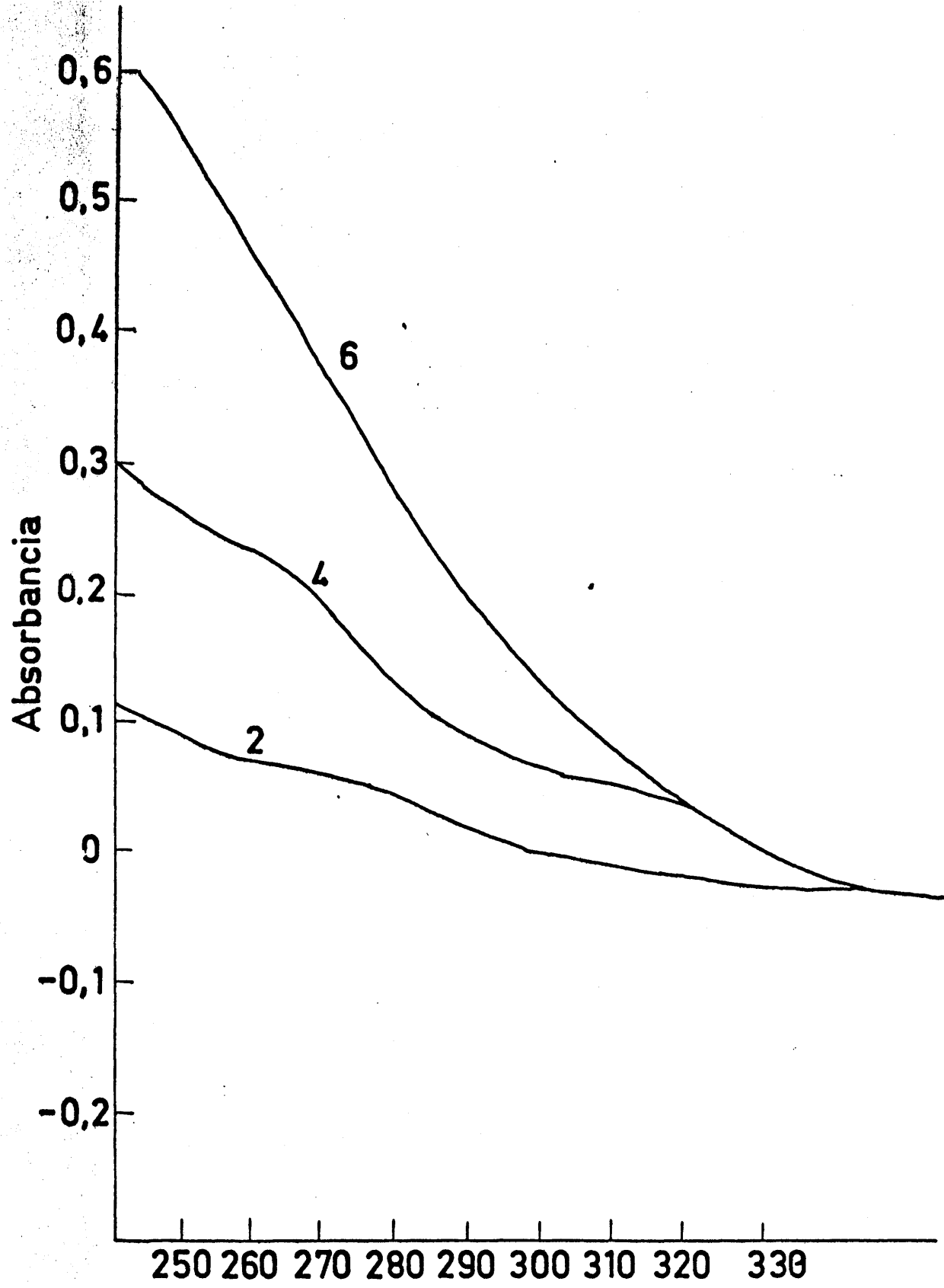


Fig.4  $\lambda, \text{nm}$



de 600°C, transcurrido este tiempo se estudia la placa impregnada en un espectrofotómetro tomando la placa en blanco como referencia, se comprueba la estabilidad del catalizador así formado repitiendo la operación de calefacción en vacío durante doce horas volviendo a estudiarla espectrofotométricamente una vez transcurrido dicho tiempo. En la Fig. 5 se presenta el espectro de absorción de la placa impregnada.

La placa preparada de la manera anteriormente indicada, debía tener características semejantes a las del gel de sílice impregnado del catión paladio (II) que se utilizó como catalizador en los estudios de cinética heterogénea, ya que el proceso de obtención había sido idéntico. Como dato indicativo se señala que la superficie específica de la placa es 235,90 m<sup>2</sup>/g y la del catalizador 247,08 m<sup>2</sup>/g.

El contenido en catión paladio, determinado según se indicó en el apartado correspondiente a impregnación y regeneración, dio idénticos resultados tanto para las placas de gel como para el gel de sílice en granos.

Los análisis de rayos X efectuados sobre el polvo proveniente de la trituración de granos de gel de sílice impregnado con cloruro de paladio pusieron de manifiesto que no existía ningún tipo de ordenación preferente del catión paladio en el catalizador.

Una vez conseguido esto la placa está dispuesta pa-

ra la reacción.

El contacto entre cada uno de los butenos y la placa de catalizador se llevó a cabo introduciendo en la célula, en la que previamente se había hecho vacío, una cantidad medida del buteno reaccionante y determinando la evolución de la composición del gas por análisis cromatográfico de muestras extraídas periódicamente del sistema.

Se realizaron espectrofotogramas a distintas presiones de butenos y a distintas temperaturas para diversos tiempos con los resultados que se detallan en II.4.1.2.

La calefacción de las células durante los experimentos realizados en el espectrofotómetro se efectuó mediante un horno en forma de bloque de aluminio en el cual encajan perfectamente los soportes de dichas células, calentado eléctricamente; el control de la temperatura se realiza de manera automática mediante el accesorio nº SP775 de UNICAM para su espectrofotómetro SP700A.

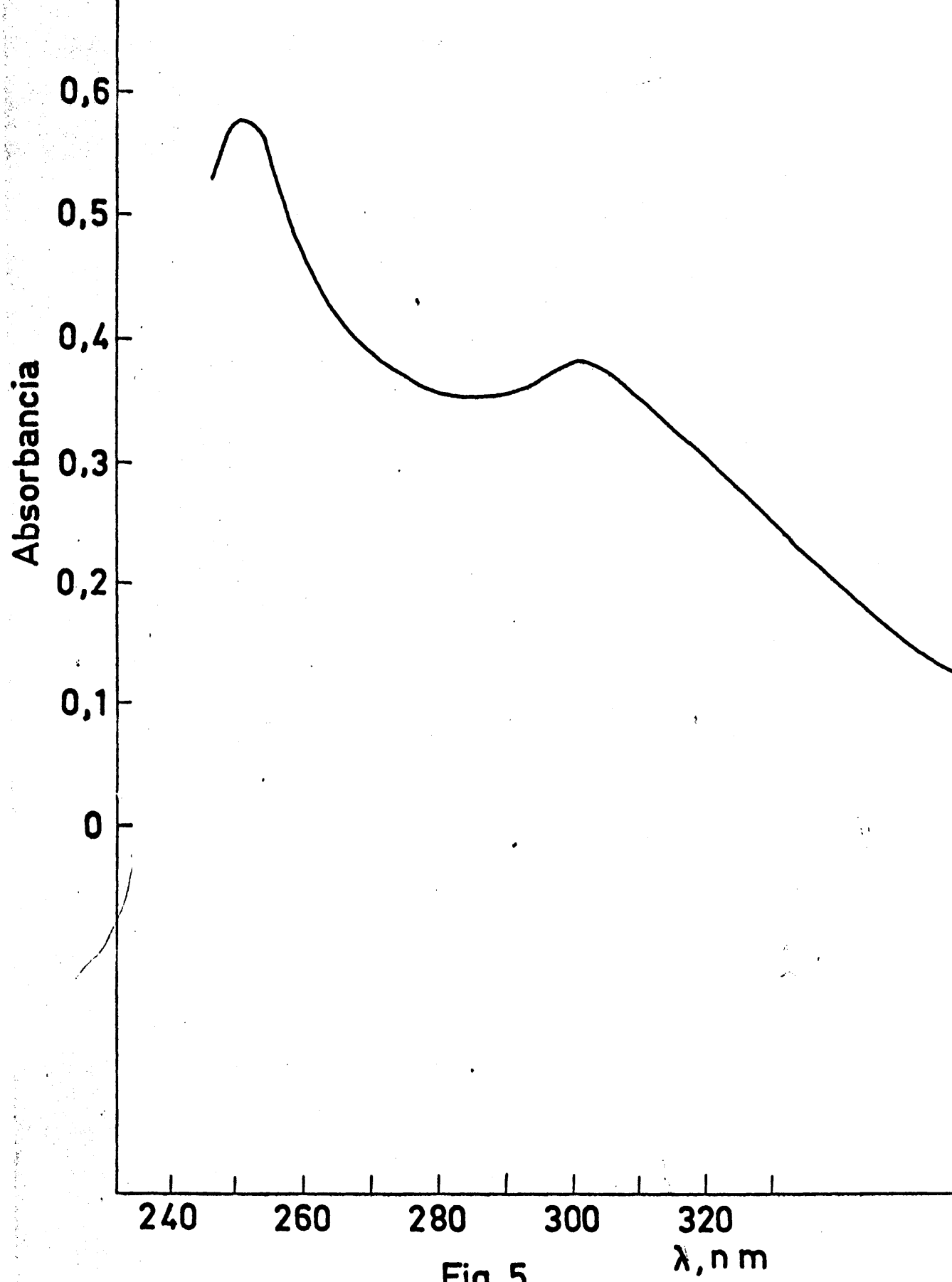


Fig. 5





### II.3.2. Sistemas cinéticos

En este apartado se incluye una descripción general de la instalación de manejo de gases, utilizada tanto en estudios homogéneos como en heterogéneos. Así como la descripción de los reactores y bomba de recirculación de gases utilizada en dichos estudios. Igualmente se presenta el método de análisis de productos empleado.

#### II.3.2.1. Descripción de la instalación de manejo de gases.

El aparato, cuyo esquema general representamos en la Fig. 6, puede dividirse para su descripción en las siguientes partes:

- a) Instalación de vacío
- b) Dispositivo de medición de la presión
- c) Balones de almacenamiento de gases
- d) Sistema de carga de gases
- e) Sistema de preparación de muestras para estudios espectrofotométricos.

##### a) Instalación de vacío:

Se trata de un sistema usual, construido con vidrio pyrex, con bomba de difusión de mercurio trabajando contra el vacío previamente realizado por una bomba rotatoria nor-

mal.

El bulbo H es un dispositivo de seguridad, que en el caso de parada imprevista de la rotatoria, impide el paso de aceite de ésta al aparato.

El bulbo G permite el trabajo de la bomba difusora en ausencia de la rotatoria, cuando se ha logrado un vacío elevado y la presión en G, donde la difusora almacena gas, es del orden de  $10^{-5}$  torr.

El movimiento y el nivel del mercurio en los manómetros, buretas, McLeod, etc., regula mediante válvulas de dos vías (vacío-aire) utilizando para ello la línea auxiliar de vacío (L.B.).

Las válvulas que permiten el paso del mercurio desde los bulbos a las buretas y a los manómetros son metálicas, de la marca Springham Co. Ltd., con membrana de Vitón-A, y no precisan grasa de vacío.

La instalación lleva incorporado un manómetro McLeod, conectado al colector general de la línea general de alto vacío (LA), que permite medir presiones en el aparato en un intervalo comprendido entre  $10^{-1}$  y  $10^{-5}$  torr. El colector general de alto vacío se comunica mediante una válvula de gran superficie de cierre con una línea paralela que sirve de línea d

G

B B' B''

LA

C

A

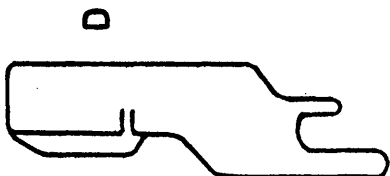
E E'

J

F

LB

H



100W

Fig. 6



alimentación para el llenado de los balones de almacenamiento (B, B' y B''). Igualmente se utilizó como línea auxiliar para el tratamiento a alto vacío de las muestras a estudiar por espectrofotometría ultravioleta y visible.

Asimismo, existen conexiones de la línea general de alto vacío a las secciones de medición de la presión y los volúmenes de gases y a la línea de carga de los reactores y bomba de recirculación.

b) Dispositivo de medición de la presión y los volúmenes de gases que alimentan al reactor:

El sistema está constituido por una bureta graduada P, los manómetros E y E' y la toma de aire J. La toma de aire permite equilibrar las ramas H de tal modo que se puede medir en E' la presión del sistema, mantenido a un volumen constante mediante H.

Un sistema de válvulas, dispuesto del modo que se aprecia en la Fig. 6, permite comunicar o aislar del resto de la instalación el conjunto formado por la bureta P y el manómetro E.

c) Balones de almacenamiento de gases:

La instalación comprende tres balones de una capa

cantidad aproximada de dos litros que se dedican al almacenamiento de 1-buteno, trans-2-buteno y cis-2-buteno, respectivamente. Los balones de almacenamiento están conectados a las líneas de alimentación, alto vacío, y a la sección de medida de presión y volúmenes de gases por líneas auxiliares independientes.

d) Sistema de carga de gases:

Los gases empleados fueron suministrados en estado líquido, bajo presión, en botellas de acero.

Para proceder al almacenamiento de los gases en el aparato se opera como a continuación se indica: El manorreductor de las mencionadas botellas se conecta, mediante una rosca y su correspondiente tapajuntas, a una válvula de aguja que constituye la entrada a la instalación.

Se inicia la operación de cargar los balones, haciendo en ellos vacío para lograr su desgasificación.

Una vez alcanzado en los balones el vacío deseado se aísla a éstos del resto del aparato y se inicia la desgasificación de la zona comprendida entre el cierre de la llave de aguja y la válvula de cierre del balón que se desea llenar. A continuación se abre la llave de aguja y se mantiene en este recinto una presión de gas ligeramente supe-

rior a la presión atmosférica, para suprimir la difusión de aire desde el exterior hacía este recinto debido a posibles deficiencias en los cierres.

La realización de sucesivos barridos de la instalación con el gas que va a ser almacenado, asegura la eliminación total de contaminantes en el sistema de almacenamiento.

Cuando se estima que se ha eliminado totalmente el peligro de contaminación, se pone en comunicación este recinto con el balón de almacenamiento mediante la apertura de la correspondiente llave.

En este momento el manorreductor de la botella que nos suministra el gas se halla totalmente abierto controlándose la velocidad de gas mediante la válvula de aguja.

Se corta la alimentación cuando el manómetro, que comunica con el balón que se está llenando indica que dentro de éste se ha logrado una presión igual a la atmosférica.

e) Sistema de preparación de muestras para los estudios espectrofotométricos.

Las muestras utilizadas en espectrofotometría son



sometidas a manipulaciones que serán descritas en las secciones II.3.11 y II.3.12. Aquí se señala que en el transcurso de su preparación son sometidas a vacío, realizándose éste a través de la misma línea auxiliar utilizada en el llenado de los balones.

II.3.2.2. Reactor discontinuo para el estudio de reacciones en fase líquida.

Se trata de un reactor discontinuo construido en vidrio pyrex, en el cual se realiza la agitación de la masa reaccionante mediante la recirculación del reactante gaseoso a través de la disolución catalítica, utilizando la correspondiente bomba de recirculación.

El diseño de este reactor está basado en la necesidad de mantener una temperatura homogénea en la masa en reacción, a la vez que una enérgica agitación a fin de evitar el enmascaramiento del mecanismo de reacción, tanto por un erróneo conocimiento de la temperatura a la cual se está realizando la reacción, como por un posible control por difusión del proceso.

Es un hecho generalmente admitido la imposibilidad de isomerizaciones espontáneas de los butenos, a las temperaturas a las cuales se realizaron los experimentos, sin la presencia de un catalizador. Por tanto, el control

de la temperatura de reacción podemos limitarlo a la masa catalítica y al gas que en ella se encuentra disuelto.

Estas consideraciones permiten limitar el mantenimiento de la isothermicidad sólo en lo que se refiere al reactor propiamente dicho, dejando fuera del horno el resto del sistema de reacción, que podemos considerarle constituido por el reactor y la bomba de recirculación y agitación.

El gas que va a reaccionar es impulsado por la bomba de recirculación al interior del reactor, pasando a éste a través de un tubo en espiral que se encuentra sumergido en la disolución catalítica. El largo recorrido del gas a lo largo de la espiral nos permite suponer que se ha alcanzado el equilibrio térmico entre gas reaccionante y catalizador cuando se lleva a cabo su contacto.

El gas, al terminar su recorrido, abandona la espiral a través de los finos orificios, practicados en la parte final de ella. La turbulencia producida al borbotear el gas a través de la disolución minimiza el problema de la difusión y favorece la homogeneidad térmica de la masa líquida; asimismo produce una expansión del lecho catalítico del 33%.

El reactor está expuesto en la Fig. 7 junto con

la bomba de circulación. Es un cilindro de vidrio pyrex, de 4 cm. de diámetro interior y 10 cm. de altura. Coaxialmente con el serpentín de entrada de los gases está dispuesto un tubo de vidrio donde se aloja el termopar TP, que permite determinar la temperatura de la disolución.

Sobre la línea de salida de los gases del reactor se ha practicado un orificio, D, cerrado mediante un tapón de goma que, permitiendo alcanzar vacíos elevados, posibilita la extracción periódica de muestras gaseosas para su análisis cromatográfico.

La carga del reactor se efectúa mediante el empleo de jeringuillas adecuadas, a través de un orificio igual, D', que permite, asimismo, la extracción de muestras líquidas para su análisis espectrofotométrico.

El conjunto del sistema de reacción, soldado a la bomba de recirculación de gases, se acopla mediante la punta esmerilada A al sistema de manejo de gases.

La calefacción del reactor se realiza mediante un horno vertical, constituido por un tubo de hierro de 6 mm. de espesor y 110 mm. de diámetro de interior. Sobre él se enrollan 11 espiras de alambre de Kanthal-D, de 0,6 mm. de espesor, cuya resistencia total es de 19,1 $\Omega$ . Entre el

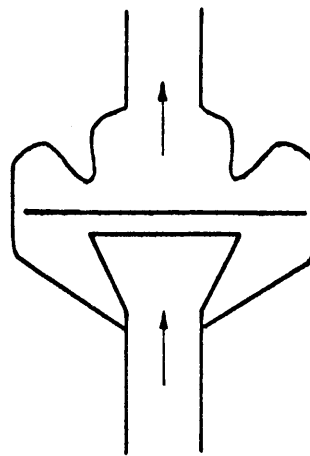


Fig. 7 b

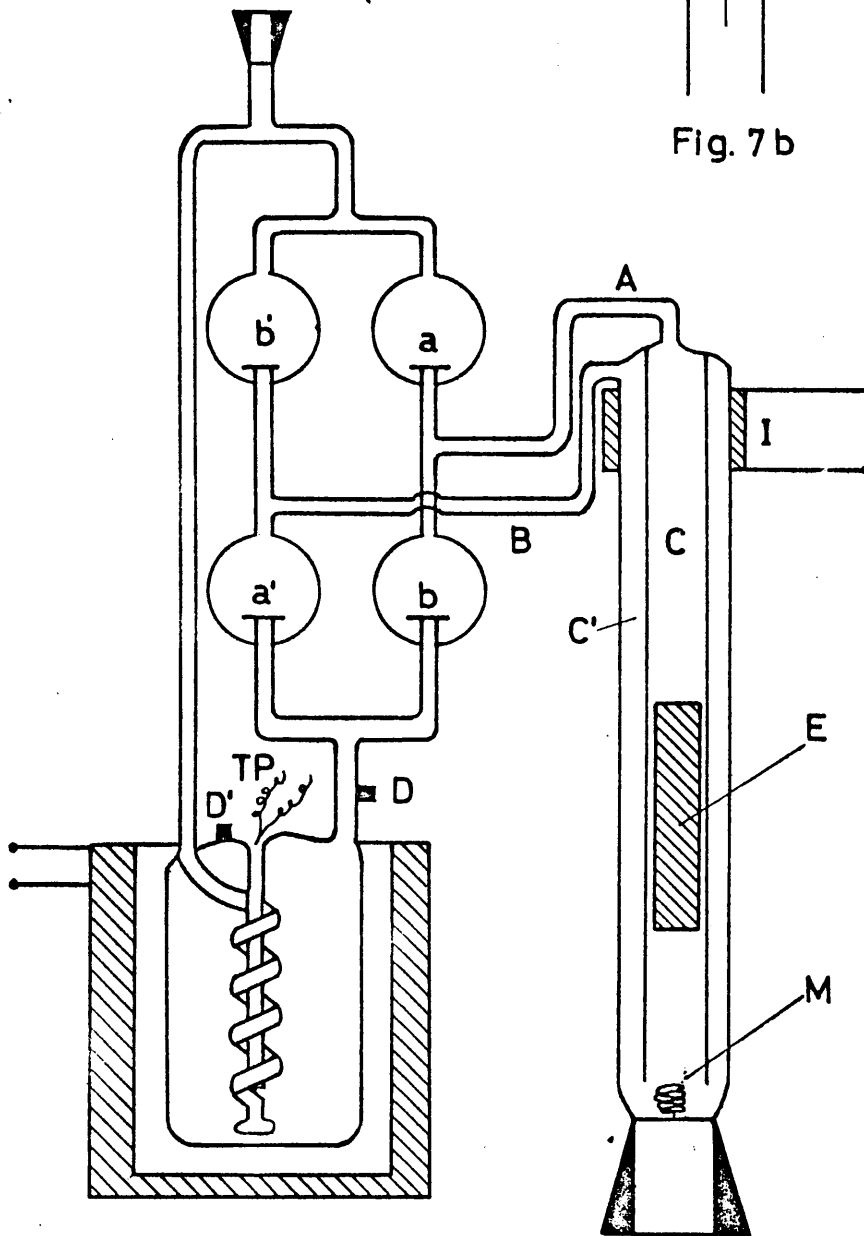


Fig. 7 a



arrollamiento y la pared del tubo se dispuso una capa de pa  
pel de amianto a manera de aislante.

El aislamiento térmico del conjunto se logra me-  
diante capas superficiales de cordón y tela de amianto, es-  
tando todo él alojado en un cilindro de chapa metálica ce-  
rrado en su base.

El control de la alimentación eléctrica del horno  
se realiza mediante un autotransformador de 120V y 1000W de  
potencia.

#### Modo de operación:

Una vez acoplado el sistema de reacción a la insta-  
lación de vacío y dispuesto el horno, se hace vacío al con-  
junto formado por el reactor y la bomba de recirculación y  
se inicia la calefacción. Cuando se ha logrado la temperatu-  
ra deseada y la presión, medida en el McLeod, es inferior a  
 $10^{-4}$  Torr, se inyecta en el sistema, a través de D', la di-  
solución de cloruro de paladio en diglima que actúa de cata-  
lizador. Se continúa la calefacción hasta la estabilización  
térmica del sistema y cuando la temperatura permanece cons-  
tante durante diez minutos, se procede a dar entrada en el  
reactor a los gases reaccionantes, en la cantidad previamen-  
te medida en la instalación de manejo de gases, reajustándo-  
se la calefacción a fin de mantener la temperatura del sis-

tema constante.

La medida de la temperatura del reactor se realiza mediante un galvanómetro P.Y.E. Mod. 7840, cuyas escalas se hayan dispuestas para la medida directa de temperaturas, cuando se conexas con el termopar adecuado.

#### II.3.2.3. Reactor discontinuo para el estudio de la catálisis heterogénea.

El reactor está constituido por un tubo de 20 mm. de diámetro interior y 140 mm. de longitud, en su parte central, a 60 mm. de su base inferior, está sobelada una placa filtrante de vidrio, cuya porosidad oscila entre 150 y 200 micras, (Fig. 8).

El tubo A, que prácticamente se apoya sobre la placa porosa constituye la vaina del termopar, TP, de cromel-alumel.

La temperatura que se mide con este termopar, se toma como temperatura de reacción.

La mezcla gaseosa penetra en el reactor por su parte inferior, después de atravesar la zona de precalentamiento constituida por un tubo de vidrio de 1 mm. de diámetro interior y 160 mm. de longitud, atraviesa la masa catalítica, depositada sobre la placa porosa, y sale por la parte

superior del reactor.

En la Fig. 8 se ha indicado por los correspondientes puntos de flecha el sentido de la corriente gaseosa en el reactor y zona de precalentamiento. Esta circulación está provocada por una bomba de idénticas características a la utilizada en el reactor homogéneo y que se ha descrito en el apartado II.3.2.2..

La desgasificación del reactor, una vez cargado con el catalizador, se efectúa a 600°C, estando marcado este límite superior por los motivos ya expuestos en el apartado correspondiente a la preparación de soportes para espectrofotometría. La calefacción se realiza con un horno cilíndrico de 4,5 cm de diámetro y altura igual al reactor, según se presenta en la Fig. 8.

El horno lleva un arrollamiento uniforme de hilo Kanthal-D de 0,60 milímetros, constituido por 350 espiras, distribuidas sobre un tubo de hierro de gruesa pared. La resistencia total del arrollamiento es de 26Ω. La intensidad de calefacción se regula manualmente con un autotransformador que permite variar de modo prácticamente continuo el voltaje de alimentación al horno.

Realizada la desgasificación del reactor, circuito de medida de gases y bomba de recirculación, y una vez



alcanzada en el reactor la temperatura deseada, se procede a la carga del reactor siguiendo las mismas indicaciones que se daban en el caso del reactor de fase líquida.

#### II.3.2.4. Bomba de circulación

La agitación y recirculación de gases, necesaria en todos los estudios catalíticos, plantea diversos problemas, en cuanto a la posible contaminación de dichos gases, por los elementos engrasados de las bombas utilizadas, y por la posible acción catalítica de las partes metálicas de que pudieran componerse dichas bombas. Estos inconvenientes han sido ya mencionados repetidas veces en la bibliografía, y para evitarlos se han diseñado numerosas bombas de circulación, entre las cuales pueden distinguirse dos tipos principales.

a) Bombas de circulación que utilizan mercurio, al cual hacen oscilar mediante el ajuste entre una pequeña presión de gas, la correspondiente altura barométrica de mercurio y la succión de una bomba de vacío. El inconveniente principal de estas bombas es el progresivo ensuciamiento del mercurio en el transcurso de los experimentos. Una perfecta descripción de este tipo de bombas se encuentra en (34).

b) Un tipo de bombas más deseable es el que se compone de un cuerpo de bomba doble construido en vidrio y

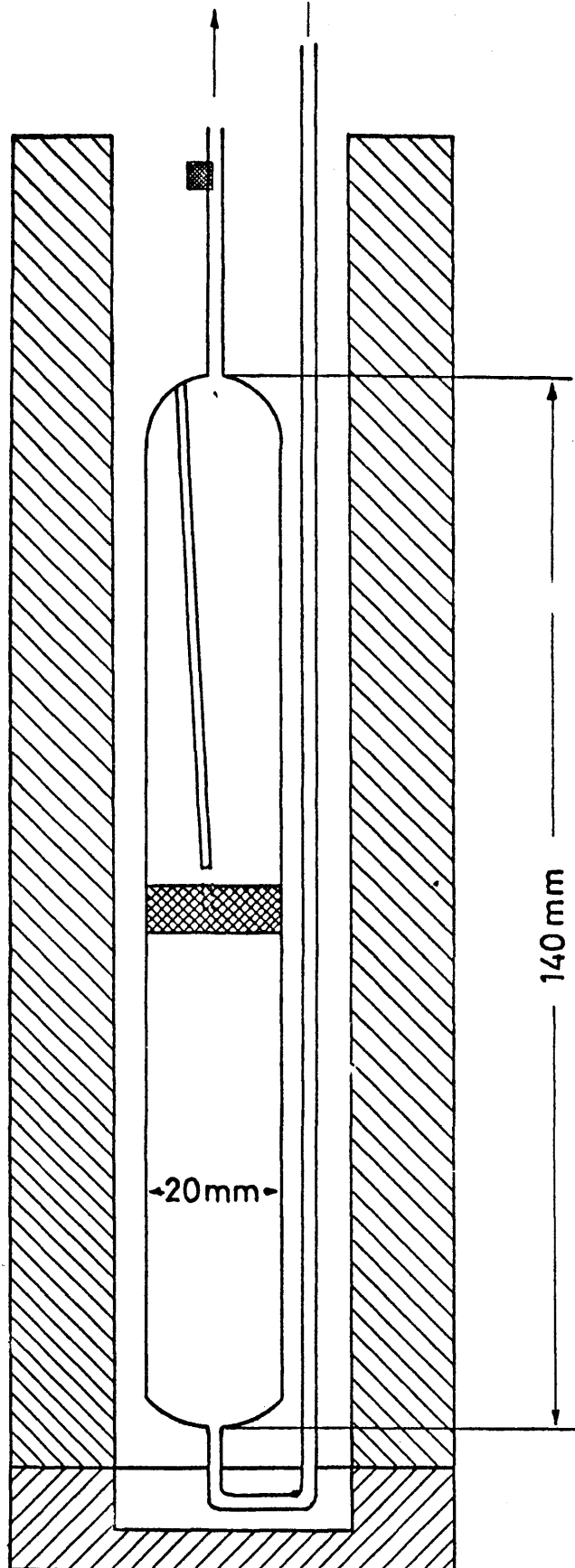


Fig. 8



con un émbolo de hierro, de las debidas dimensiones, recubierto de vidrio. Amplias referencias a este tipo de bombas en encuentran en (35, 36, 37).

La bomba utilizada en este trabajo Fig. 7, consiste en un cuerpo de bomba doble, a través del cual se impulsa el gas mediante las oscilaciones producidas en la posición de su émbolo, E, por la acción de un electroimán, alimentado a impulsos por una fuente de corriente continua, cuya frecuencia de pulsaciones está coordinada con el período de recuperación de un muelle, M, situado al final del recorrido del émbolo.

El émbolo en su ascensión hace avanzar al gas a través del cilindro, C, obligándole a salir por el tubo, A, el gas pasa a las válvulas, a y b, cierra la válvula, b, apretando la fina lámina de vidrio, que constituye el cierre, sobre la base plana que le sirve de apoyo y escapa a través de la válvula, a, que comunica con la espiral de alimentación del reactor. A su vez, el movimiento ascendente del émbolo ha originado la admisión de gas a través del tubo, B, que comunica con el cilindro, C', coaxial con, C, La admisión ha ocurrido a través de la válvula, a', manteniéndose la válvula, b', cerrada por la presión del gas sobre ella.

El movimiento de caída del émbolo da origen al fun

cionamiento del sistema en sentido inverso. Es decir, a través de A se produce la succión de gas y su impulsión a través de B.

El juego de válvulas, actuando tal como se ha criticado anteriormente, nos permite disponer de un flujo prácticamente continuo de gas en los reactores, y una buena regulación del sistema en reacción.

El émbolo está constituido por un imán recubierto de teflón. Su colocación en el cilindro central del cuerpo de bomba es tal que su polaridad está invertida con respecto a la del electroimán, que lo mueve, reforzando así la acción de éste.

El electroimán, I, que se sitúa en la parte interior del cuerpo de bomba, como se indica en la Fig. 7, está armado sobre una estructura de baquelita de forma que su diámetro interior es ligeramente mayor que el diámetro exterior del cuerpo de bomba. Está constituido por un arrollamiento de cobre de 2000 espiras cuya resistencia es aproximadamente de ocho  $\Omega$ . La alimentación del electroimán se realiza mediante una fuente de impulsos de corriente continua construida en el Departamento de Técnicas Especiales del Instituto de Química Física "Rocasolano".

La fuente de alimentación, cuyo esquema repres

tamos en la Fig, 9, ha sido descrita ya anteriormente.

Las válvulas de distribución de la bomba han sido construidas según el esquema detallado en la Fig. 7b. Se trata de un recinto con entrada y salida de gases, que se intercala en el circuito de distribución de la bomba, sobre el tubo por el cual entra el gas y en su extremo, que ha sido previamente ensanchado y pulido, descansa una lámina plana circular de vidrio cuyo peso es de 0,3 g y cuyo espesor de 0,2 mm.

El gas impulsado por las emboladas del imán llega al recinto siguiendo la dirección indicada por la flecha en la figura, levanta la lámina y continúa su movimiento en la misma dirección.

Cuando cambia de sentido el movimiento del imán la lámina cierra la válvula impidiéndose el retroceso del gas.

La forma geométrica de las válvulas se diseñó pensando en lograr el mínimo volumen muerto dentro de ellas, compatible con su misión de alojar las láminas de vidrio de los cierres.

En experimentos previos a la construcción de la bomba y posteriormente sobre la misma bomba, se comprobó

la ausencia de actividad catalítica del muelle de acero ino  
xidable situado en la parte inferior de la bomba y sobre el  
que rebota el émbolo.

#### II.3.2.5. Análisis del sistema gaseoso en evolución

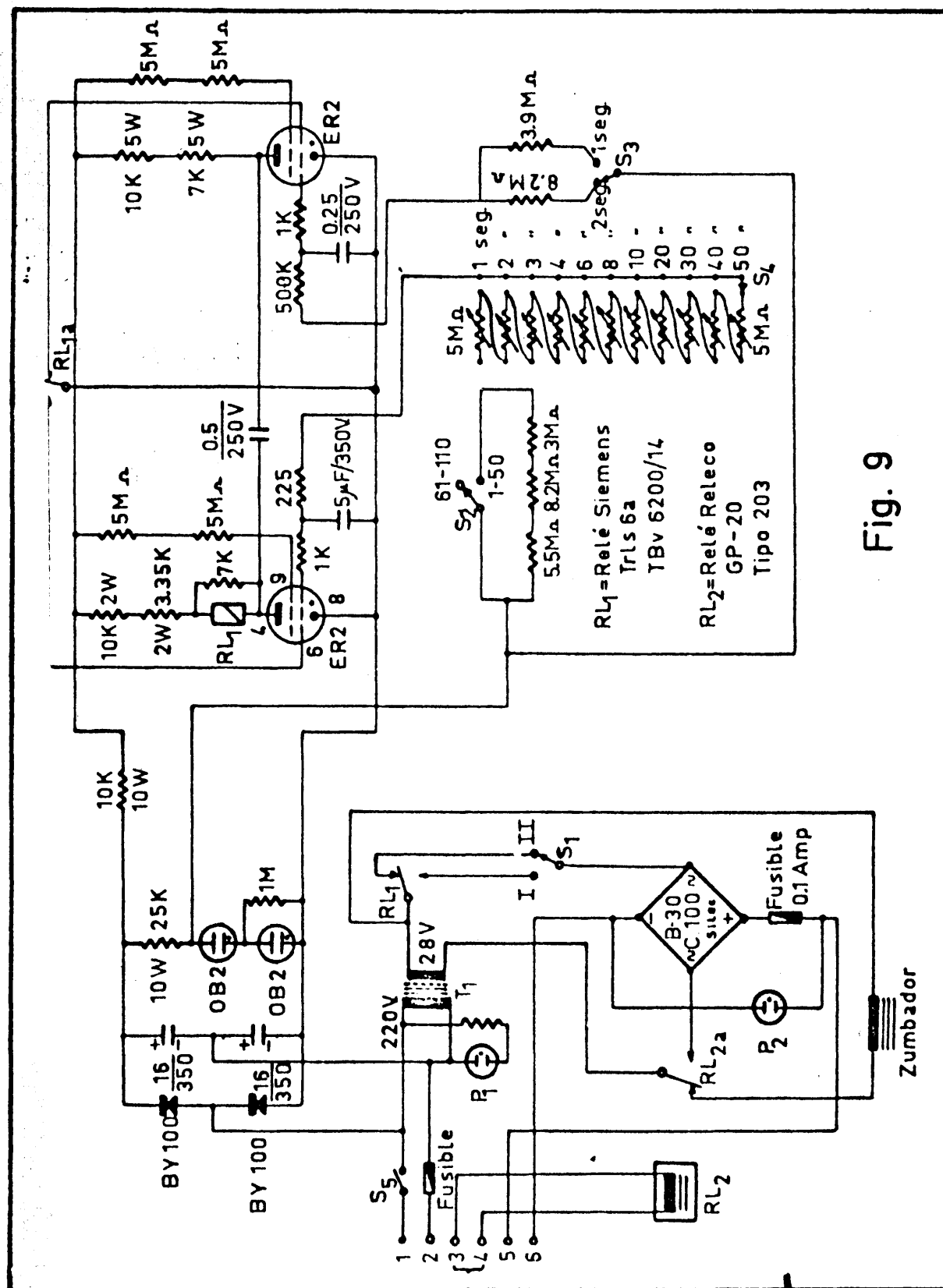
El método de análisis empleado para determinar la  
conversión en la fase gaseosa en contacto con el sistema ca  
talítico, tanto en los estudios de catálisis homogénea como  
en los de catálisis heterogénea, fue el de cromatografía de  
gases.

Se ha utilizado un cromatógrafo Perkin-Elmer mod.  
F-11-F con detectores de conductividad y programación de  
temperaturas.

Para la separación y análisis de los productos de  
la reacción de isomerización de butenos se ha utilizado una  
columna de bis-2-metil hexil sebacato soportado sobre Chro-  
mosorb-P.

El óptimo de separación se corresponde con las si-  
guientes condiciones de construcción y funcionamiento.

Columna	bis-2-metil hexil sebacato soportado sobre Chromosorb-P
Grano	60 - 80 mesh







T detector	100°C
Corriente del detector	4v
Longitud de la columna	2 m
Diámetro	1/8 inch.
Gas portador	He 99,45%
Caudal portador	30 cc/min
T columna	70°C

Los tiempos de retención vienen dados en la Tabla siguiente;

#### T A B L A

Tiempos de retención en min.

Aire	0,6
Buteno-1	3
trans-buteno-2	3,8
cis-buteno-2	4,3

Realizados los análisis en estas condiciones resulta una separación que se representa en la Fig. 10.

Las rectas de calibrado que se representan en la Fig. 11, que ajustan a las ecuaciones:

$$\text{buteno-1} \quad v = 5,78 \cdot 10^{-4} h$$

$$\text{trans-buteno-2} \quad v = 8,54 \cdot 10^{-4} h$$

$$\text{cis-buteno-2} \quad v = 7,8 \cdot 10^{-4} h$$

estando el volumen medido en  $\text{cm}^3$  y la altura de pico en cm.

Las rectas fueron ajustadas por mínimos cuadrados.

El calibrado de la columna para cada uno de los gases problema, se realizó inyectando cantidades conocidas del gas problema mediante una jeringa Hamilton mods. 1001 y 1002 y, haciendo cada determinación un suficiente número de veces.

#### II.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para la exposición de los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo, se ha considerado conveniente ordenarlos en dos subapartados independientes, de acuerdo con la distribución establecida en II.3., para las técnicas experimentales aplicadas.

No obstante, se ha de hacer notar que, en ocasiones, dada la presencia de problemas muy concretos, se ha recurrido a diversas técnicas no indicadas en II.3. Su mención, y los correspondientes resultados obtenidos de su aplicación, se indican en los lugares donde se abordan cada uno de dichos problemas.

##### II.4.1. Espectroscopía

En este apartado se relacionan los resultados obtenidos en los estudios espectrofotométricos realizados sobre las disoluciones catalíticas, los catalizadores sólidos

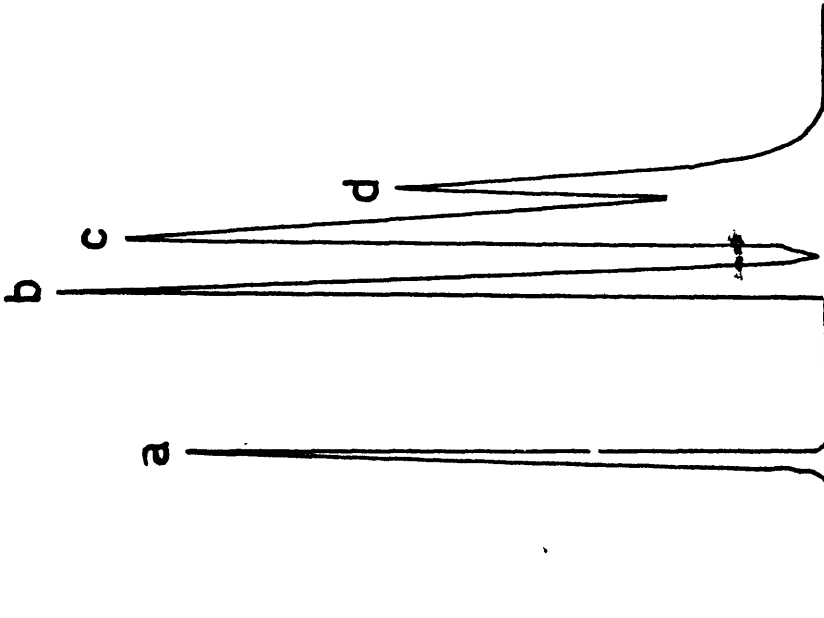


Fig. 10

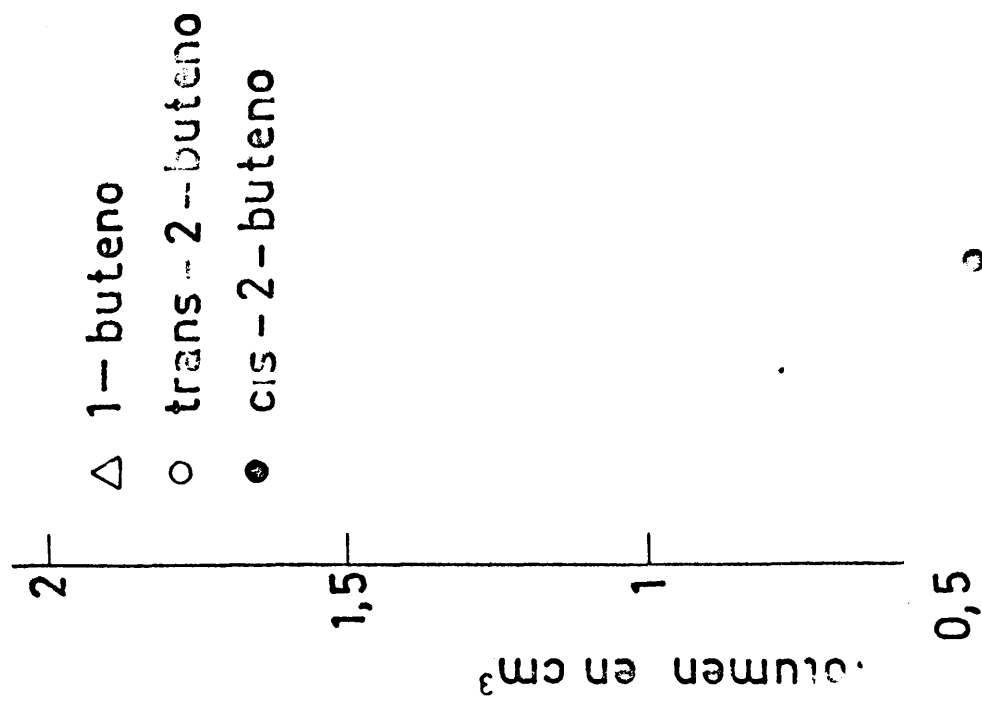


Fig. 11

Altura del pico, en cm

y en ambos sistemas catalíticos cuando se les incorpora los gases reaccionantes.

#### II.4.1.1. Espectroscopía de la fase líquida

Los estudios espectroscópicos realizados sobre la disolución de cloruro de paladio en diglima incluyen la localización de las bandas de absorción de luz por la disolución y la determinación del coeficiente de extinción molar de una de esas bandas, mediante la aplicación de la ley de Beer a la absorbancia que presenta la banda elegida a diversas concentraciones. Para ello es preciso disponer de disoluciones de concentración conocida.

Preparar concentraciones conocidas "a priori" por el peso de cloruro de paladio a disolver es muy difícil, dado que la pequeña solubilidad de la sal exige pesar cantidades demasiado pequeñas para los límites de error del método.

Por ello, se ha procedido a preparar una concentración lo más alta posible, y, por diluciones controladas, preparar varias de concentración inferior.

La concentración de estas disoluciones ha sido determinada por espectroscopía y absorción atómica con los resultados que más adelante se detallan.

En estos análisis se utilizó el espectrofotómetro

de absorción atómica UNICAM SP90. Serie 2, que tiene una sensibilidad para la determinación de paladio de  $10^{-3}$  mg/ml.

Calibración del espectrofotómetro de absorción atómica:

Para la calibración del espectrofotómetro de absorción atómica se procedió de la siguiente forma: Se prepararon una serie de disoluciones de cloruro de paladio en ácido perclórico, 1M, agregándose a la disolución ácido clorhídrico hasta que la relación de anión cloruro a catión paladio (II) resultó ser mayor de quinientos.

Las concentraciones de estas disoluciones se calcularon a base del peso del cloruro de paladio disuelto, comprobándose los resultados obtenidos mediante su estudio en la región ultravioleta del espectro. La representación gráfica de las absorbancias correspondientes a estas disoluciones para una longitud de onda de 280 nm frente a sus respectivas concentraciones tiene todos sus puntos formando una línea recta, como puede verse en la Fig. 13, cuya pendiente, que es el coeficiente de extinción molar, tiene un valor de  $12.000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{litro}$ , totalmente concordante con los valores encontrados en la bibliografía (29) para dicho coeficiente, cuando se refieren las concentraciones a moles por litro de Pd(II).

En la Tabla IX, se presentan los valores de las

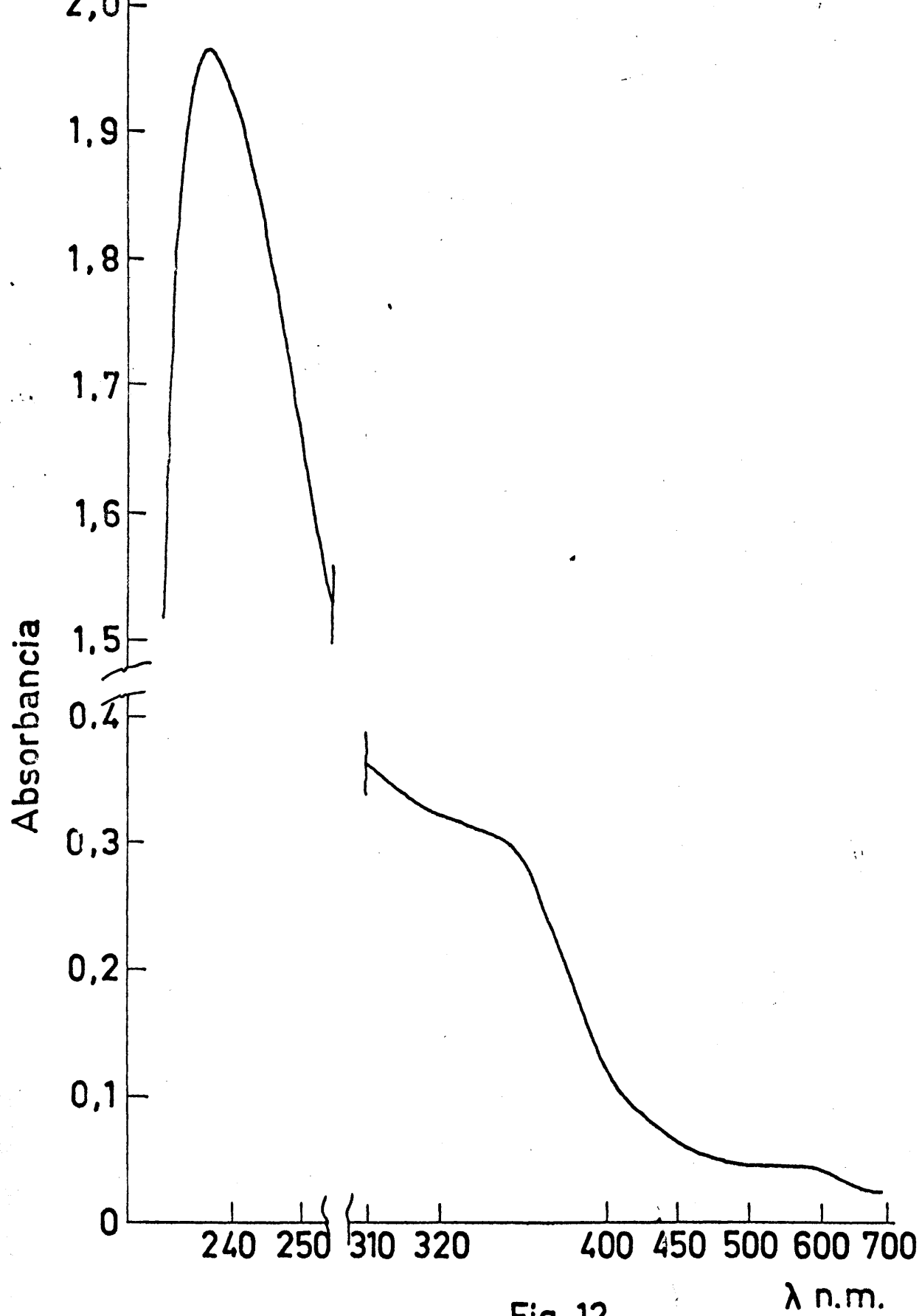


Fig. 12



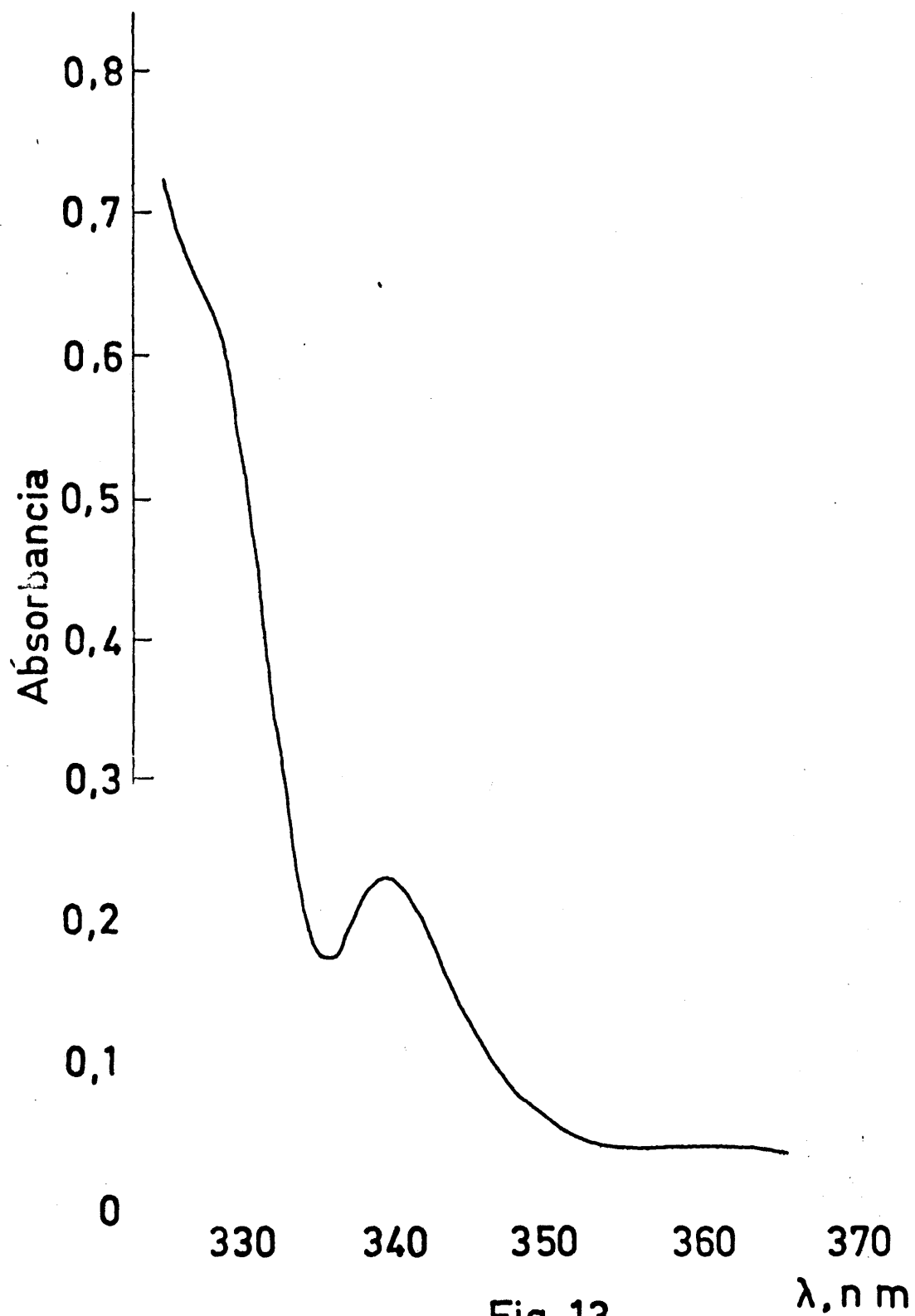


Fig. 13

concentraciones de estas disoluciones patrón y sus correspondientes absorbancias, cuando se realizan medidas de absorción en la región ultravioleta y de espectrofotometría de absorción atómica.

T A B L A IX

Calibración del espectrofotómetro de absorción atómica

Concentración x 10 <sup>5</sup> (moles/l de Pd)	Absorbancia $\lambda = 280\text{nm}$	Absorb. atómica $\lambda = 276,3\text{nm}$
1,5	0,18	0,09
1,8	0,21	0,11
3,2	0,38	0,18
4,1	0,49	0,24
5,2	0,62	0,30
6,1	0,82	0,35
8,5	1,01	0,50
10,0	1,20	0,58
12,1	1,46	0,71
14,8	1,78	0,88

En la Fig. 14, puede observarse como la calibración del espectrofotómetro de absorción atómica con disoluciones valoradas de cloruro de paladio, cumple la condi-

ción de tener todos sus puntos en línea recta cuando se representa la absorción de cada disolución frente a sus respectivas concentraciones.

Estudios espectroscópicos de las disoluciones de cloruro de paladio en diglima.

Los espectros de las disoluciones de cloruro de paladio en diglima muestran claramente, para concentraciones del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$  mol/litro, la existencia de una intensa banda de absorción para la longitud de onda de 240nm, y un marcado hombro para la longitud de onda de 328nm. Para concentraciones superiores se potencia la presencia de una banda de absorción a la longitud de onda de 440nm., con un coeficiente de extinción aproximadamente veinte veces menor que el correspondiente a la banda de 240nm.

En la Fig. 12, se representa el espectro de la disolución de cloruro de paladio en diglima para la concentración de  $0,72 \cdot 10^{-4}$  moles/litro.

Así mismo, en la Fig. 15 se representa el espectro de una disolución de concentración  $4,18 \cdot 10^{-4}$  moles/litro. En ella se hace patente la banda de absorción correspondiente a 328nm, que es imperceptible a más bajas concentraciones.

Para la determinación de la recta de la ley de Beer

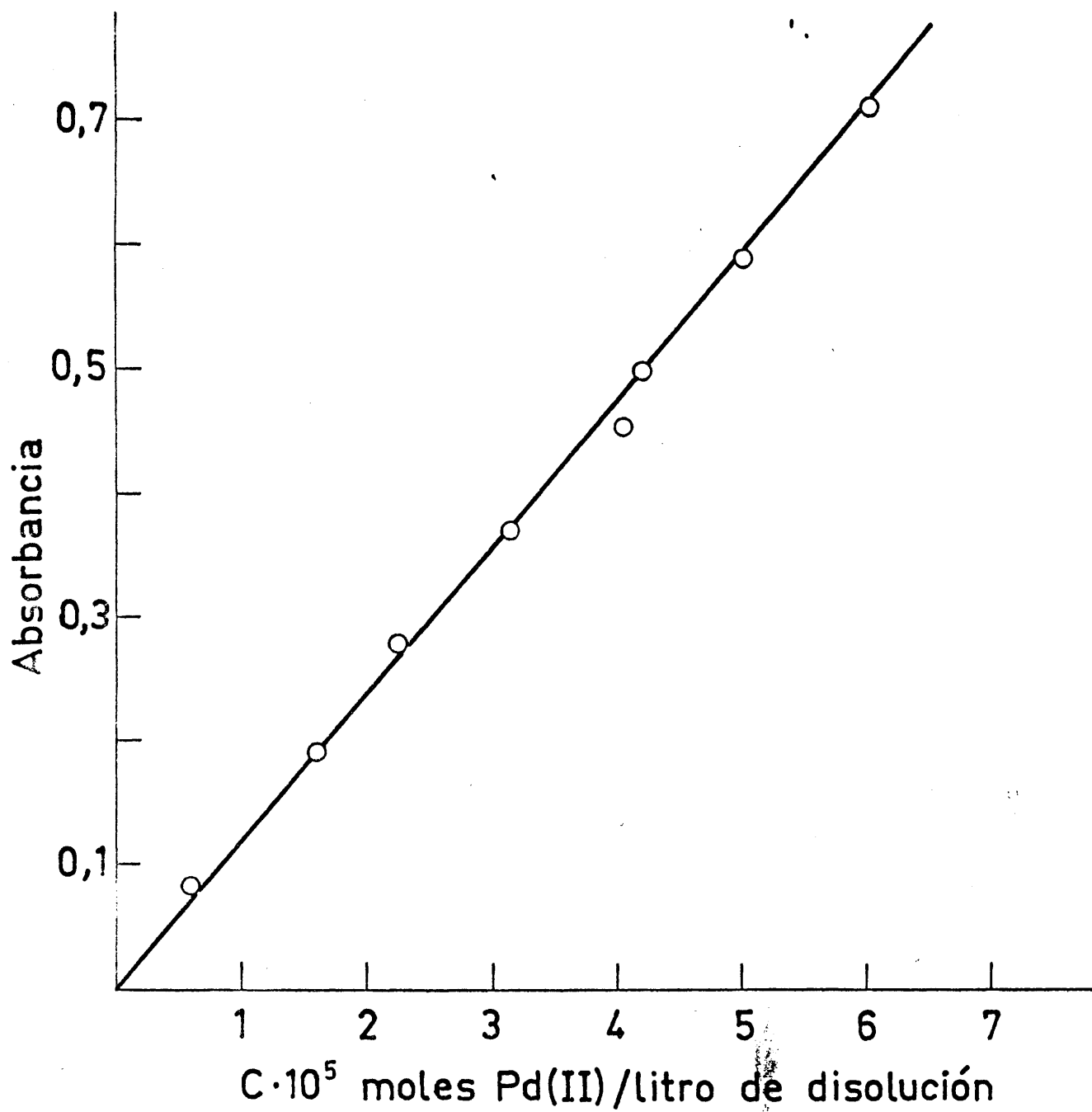


Fig. 14

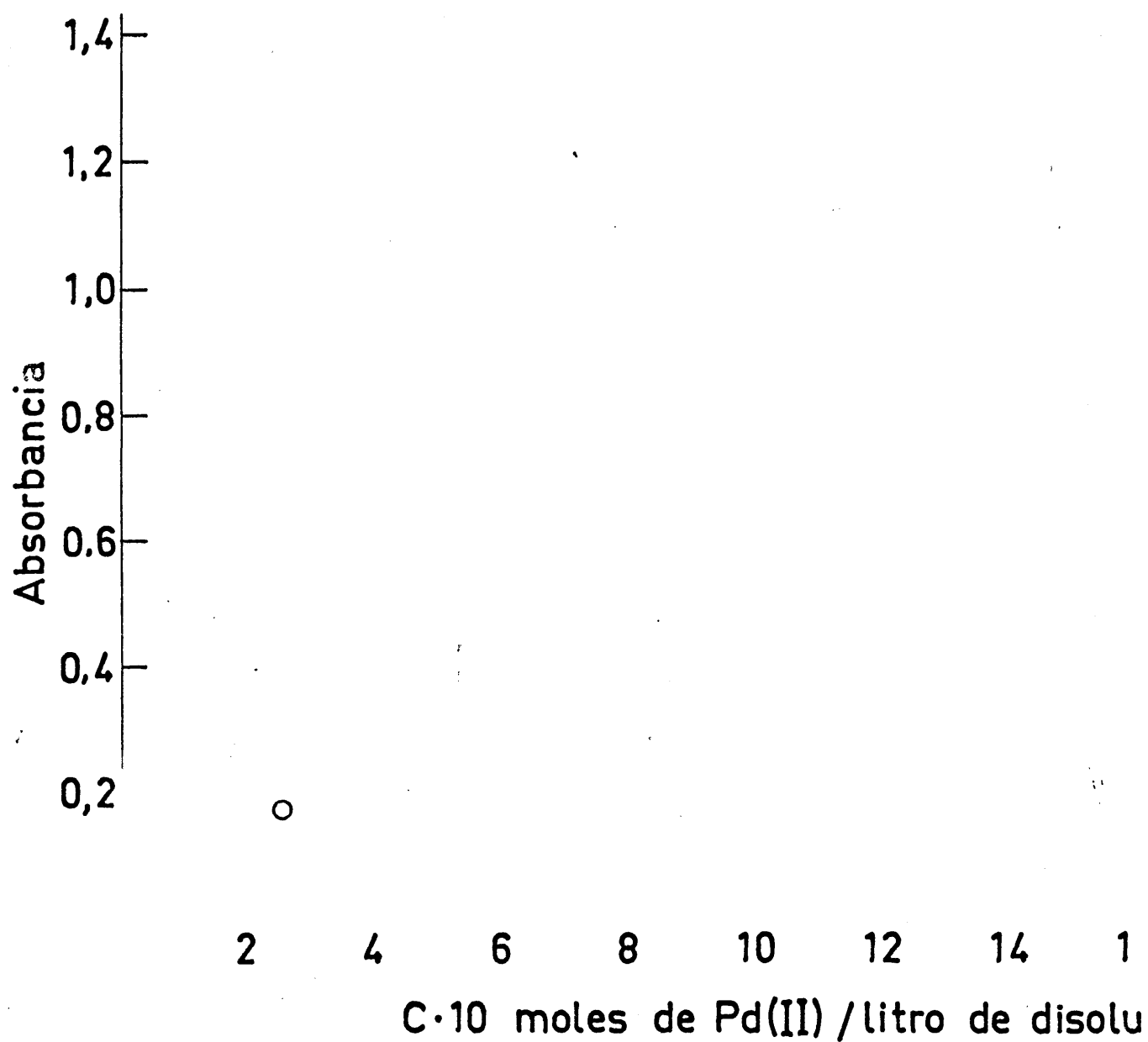


Fig.15

en las disoluciones de cloruro de paladio en diglima se procedió de la siguiente forma: Se prepararon cinco disoluciones a partir de una misma disolución primitiva, diluyendo 5 cc de ésta a 10, 15, 20, 25 y 30 cc totales, y se procedió a la determinación de sus espectros en las regiones ultravioleta y visible.

Posteriormente la disolución inicial y las disoluciones diluidas a 10 y 20 cc totales, fueron estudiadas por espectrofotometría de absorción atómica determinándose sus concentraciones respectivas lo cual nos permitió calcular las concentraciones de todas las disoluciones preparadas.

Los resultados de ese estudio analítico se representan en la Tabla X. En ella se han tabulado las concentraciones calculadas, las absorbancias de las disoluciones de diglima - cloruro de paladio para el máximo de absorción a 240 nm y las absorciones determinadas en absorción atómica para  $\lambda = 276,3$  nm. Estas últimas en unidades arbitrarias derivadas del aparato.

La representación de la ley de Beer para las disoluciones de cloruro de paladio en diglima constituye la Fig. 15. A partir de ella se calculó el coeficiente de extinción molar para dichas disoluciones que resultó tener un valor de  $16,900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1}$  para la mencionada ban-

da de absorción de 240 nm,

T A B L A X

Datos para la determinación de la recta de la ley de Beer en las disoluciones de cloruro de paladio en diglima

Concentración x 10 <sup>5</sup> (moles/l de Pd)	Absorbancia $\lambda = 240\text{nm}$	Absorción atómica $\lambda = 276,3\text{nm}$
1,28	0,17	-
1,53	0,26	-
1,92	0,32	0,19
2,56	0,43	-
3,84	0,65	0,39
7,68	1,30	4,61

Dado que las reacciones de isomerización de buteno, iban a ser estudiadas en un intervalo de temperaturas comprendido entre 20°C y 60°C, se procedió a analizar la variación de su espectro en este mismo intervalo.

Los resultados que se presentan en la Fig. 16, curva a, muestran que para la concentración de la disolu-

ción catalítica en catión paladio de  $1,15 \cdot 10^{-4}$  moles/l., el espectro, estudiado en la región ultravioleta y visible, no varía con la temperatura cuando se realizan estos trabajos en células en las que se ha efectuado el vacío, previamente a su calentamiento.

Los mismos experimentos realizados en células con comunicación a la atmósfera muestran una variación en sus espectros que se presenta en la Fig. 16, curva b, para la misma concentración y a la temperatura de 50°C después de una hora de calentamiento. La curva c de la misma figura muestra la variación ocurrida después de 2 horas de calentamiento.

En la curva d se ha representado el espectro de la disolución correspondiente a la curva c, después de centrifugar la disolución durante dos horas, volviendo a calentarla a 50°C, ahora, en vacío.

El paladio metálico, recogido en la centrífuga, y la desaparición del ensanchamiento del espectro observado en las curvas anteriores b y c, volviendo a un único máximo acentuado a 240nm, nos indican que la variación del espectro es debido a la precipitación de paladio metálico. Es necesario, por tanto, efectuar la eliminación de elementos reductores en la atmósfera de reacción previamente a todo tipo de experimento en el cual intervenga el catión



paladio.

El efecto de la adición de los gases reaccionantes al sistema catalítico se representa en la Fig. 17. La curva a de dicha figura es el espectro de absorción de la disolución de cloruro de paladio en diglima utilizada en estos experimentos. La curva b representa el espectro de la disolución anterior cuando se la pone en contacto con una atmósfera de 1-buteno a la presión de 500 torr.

Si se comparan los espectros representados por las curvas a y b de la Fig. 17, se observa que la adición de 1-buteno, en las condiciones indicadas, sobre la disolución catalítica se refleja en su espectro por la exaltación de la banda correspondiente a 240nm, en una relación de las absorbancias de 1,16 veces mayor, y por la aparición de una nueva banda para una longitud de onda de 310nm.

Las curvas c y b describen el mismo experimento anterior cuando los gases en contacto con la disolución de cloruro de paladio en diglima son cis-2-buteno y trans-2-buteno, respectivamente.

La comparación de las curvas a, b y c, Fig. 17, indica que los espectros por ellas representados son idénticos en su forma, variando en la relación de sus absorbancias, referidas al máximo correspondiente a 240nm con res-

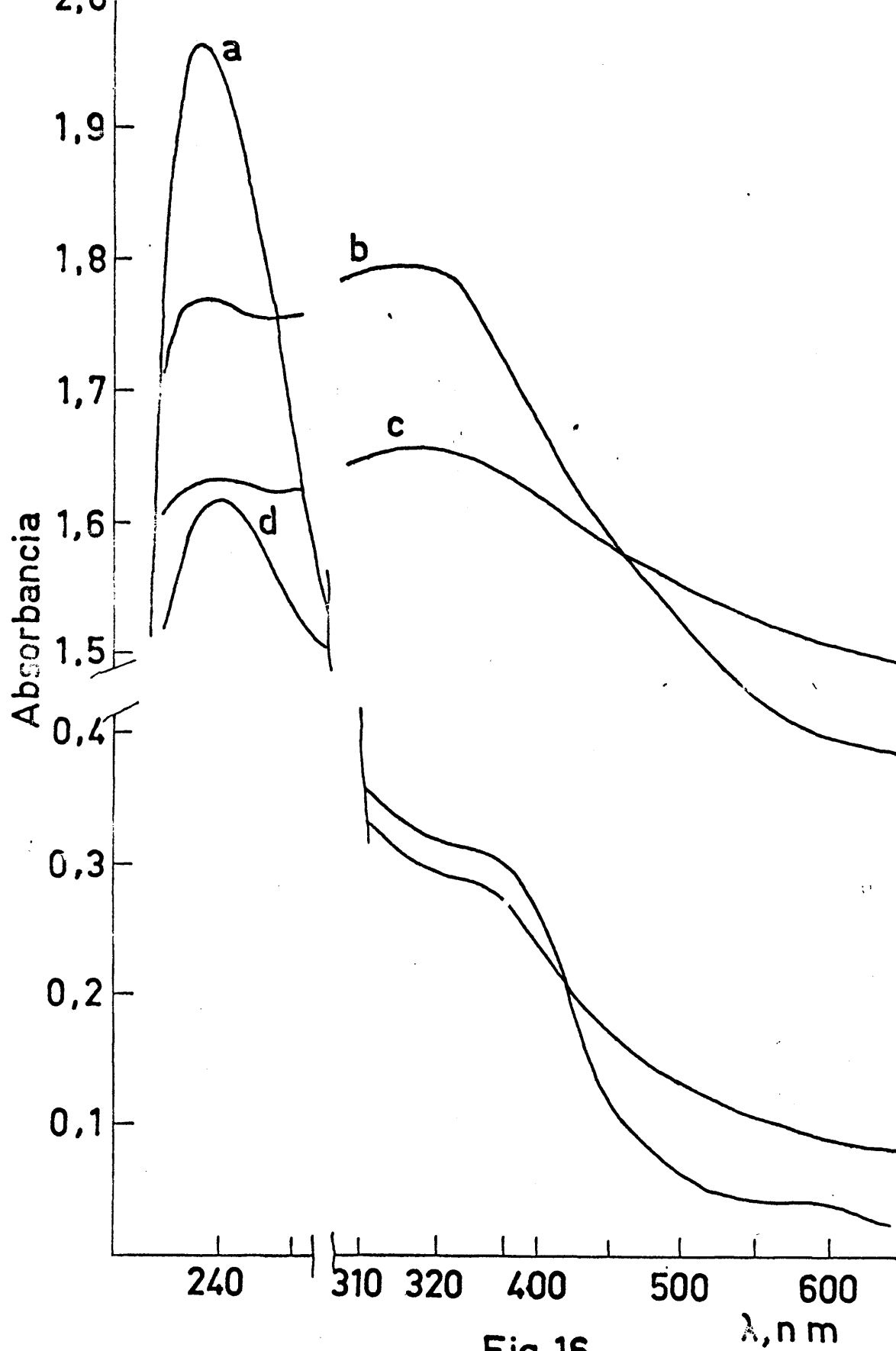


Fig.16

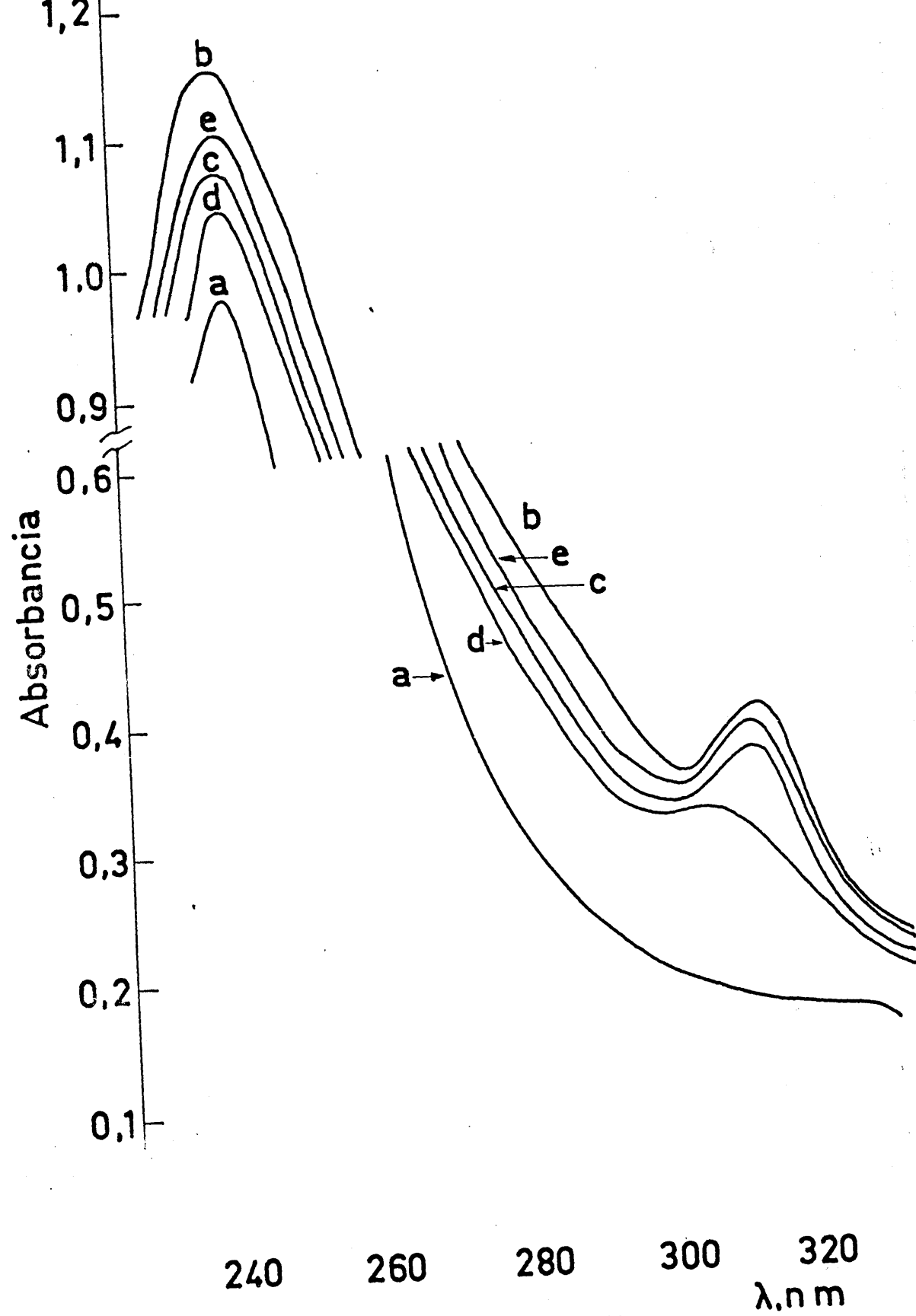


Fig. 17

pecto al mismo máximo representativo de la disolución catalítica, que resultan ser de 1,16, 1,08 y 1,05, respectivamente.

En los tres casos, la relación de absorbancias entre los máximos a 240nm y 310nm, resulta ser constante e igual a 2,84.

Estos experimentos han sido realizados a temperatura ambiente y sin agitación.

El efecto de la agitación sobre el espectro de la disolución de cloruro de paladio en diglima a la cual se había añadido 1-butenos, Fig. 17, curva b, se representa en la curva e de la misma Fig. En ella, se observa una disminución de la absorbancia, que se hace patente cuando se comparan las curvas b y c. Así mismo, se observa que continúa manteniéndose superior a las absorbancias correspondientes a cis-2-butenos y trans-2-butenos, representadas en las curvas c y d, respectivamente.

En la Fig. 17', curva b, se ha representado la influencia de la temperatura sobre el espectro de absorción de una disolución de cloruro de paladio en diglima en contacto con una atmósfera de 1-butenos de 500 torr, cuyo espectro se representa por la curva a. Como se aprecia en la figura, no se observa el ensanchamiento del espectro que acom

paña a la precipitación de paladio.

Es patente la conservación de los máximos, y una cierta disminución en la absorbancia de la disolución referida a 240nm, debido a la transformación de 1-buteno en cis-2-buteno y trans-2-buteno. Como se comprobó por análisis cromatográfico.

#### II.4.1.2. Espectroscopía de la fase sólida

En el apartado de técnicas experimentales correspondiente a espectroscopía de la fase sólida, II.3.1.2., se indicaban los resultados obtenidos de la realización de estudios espectrofotométricos sobre las placas de gel de sílice que sirven de soporte al catalizador, Fig. 4, y, sobre estas mismas placas una vez preparado el catalizador, por su impregnación con el elemento catalíticamente activo Fig. 5.

En el presente apartado se expondrán los resultados obtenidos cuando se estudia espectroscópicamente el complejo formado entre el catión paladio (II), impregnado sobre la placa y, el buteno en cuya atmósfera se haya inmersa.

En la Fig. 18, se presenta el espectro de absorción del sistema catalítico formado por la adición al catalizador de 1-buteno. En ella se observa la presencia de una banda de absorción muy acusada para una longitud de onda de 252nm,

otra banda de menor intensidad cuyo máximo se haya situado a 275nm, con una intensidad de absorción relativa, referida a la banda de 252nm, de 0,3. En la zona visible del espectro, presenta dos anchas bandas cuyos máximos corresponden a 410 y 550nm, respectivamente.

En la Fig. 18 están representados los espectros de absorción del catalizador cuando se pone en contacto con cis-2-buteno, curva b; y trans-2-buteno, curva c. En estas curvas se pone de manifiesto la identidad de los espectros del complejo intermedio formado en la adsorción de ambos butenos, cis y trans, por el catalizador.

El espectro se compone de una intensa banda a 248 nm. Una segunda a 268nm de menor intensidad que la primera y cuyo máximo tiene una absorbancia relativa, referida a la absorbancia correspondiente al máximo de absorción de 248nm de 0,2. Es de hacer notar la presencia, en la zona visible del espectro de dos bandas, semejantes a las que presenta en esta zona el espectro del 1-buteno, adsorbido sobre las mismas placas situadas a 410 y 550nm, aproximadamente.

Estos experimentos han sido realizados para cada gas y en todos ellos la presión de buteno que llena las células ha sido de 500 torr. Recuérdese que esta misma presión fue la empleada en los experimentos semejantes realizados en fase líquida.

## II.4.2. Experimentos cinéticos; Resultados

Se exponen en este apartado los resultados obtenidos en los experimentos cinéticos realizados siguiendo las técnicas descritas en II.3.2. A fin de simplificar la exposición se disponen los resultados en forma de Tabla indicando en cada caso las condiciones particulares en que se desarrolló cada experimento.

### II.4.2.1. Experimentos en fase líquida

Los experimentos cinéticos en fase líquida se han desarrollado en el reactor discontinuo ya descrito en II.3.2.1., realizándose el manejo de los gases reaccionantes de la forma indicada en el referido apartado.

El volumen de solución catalítica empleada en cada experimento fue constante e igual a  $40 \text{ cm}^3$ . Asimismo fue constante la concentración de dicha disolución catalítica e igual a  $1,15 \cdot 10^{-4}$  moles de catión paladio por litro de disolución.

Los límites de inestabilidad térmica del sistema catalítico, (precipitación de paladio metálico a temperaturas superiores a  $55^\circ\text{C}$ ), han obligado a realizar su estudio con un intervalo de temperaturas comprendido entre  $20^\circ$  y  $55^\circ\text{C}$ . Los resultados obtenidos se exponen en las Tablas XI, XII,

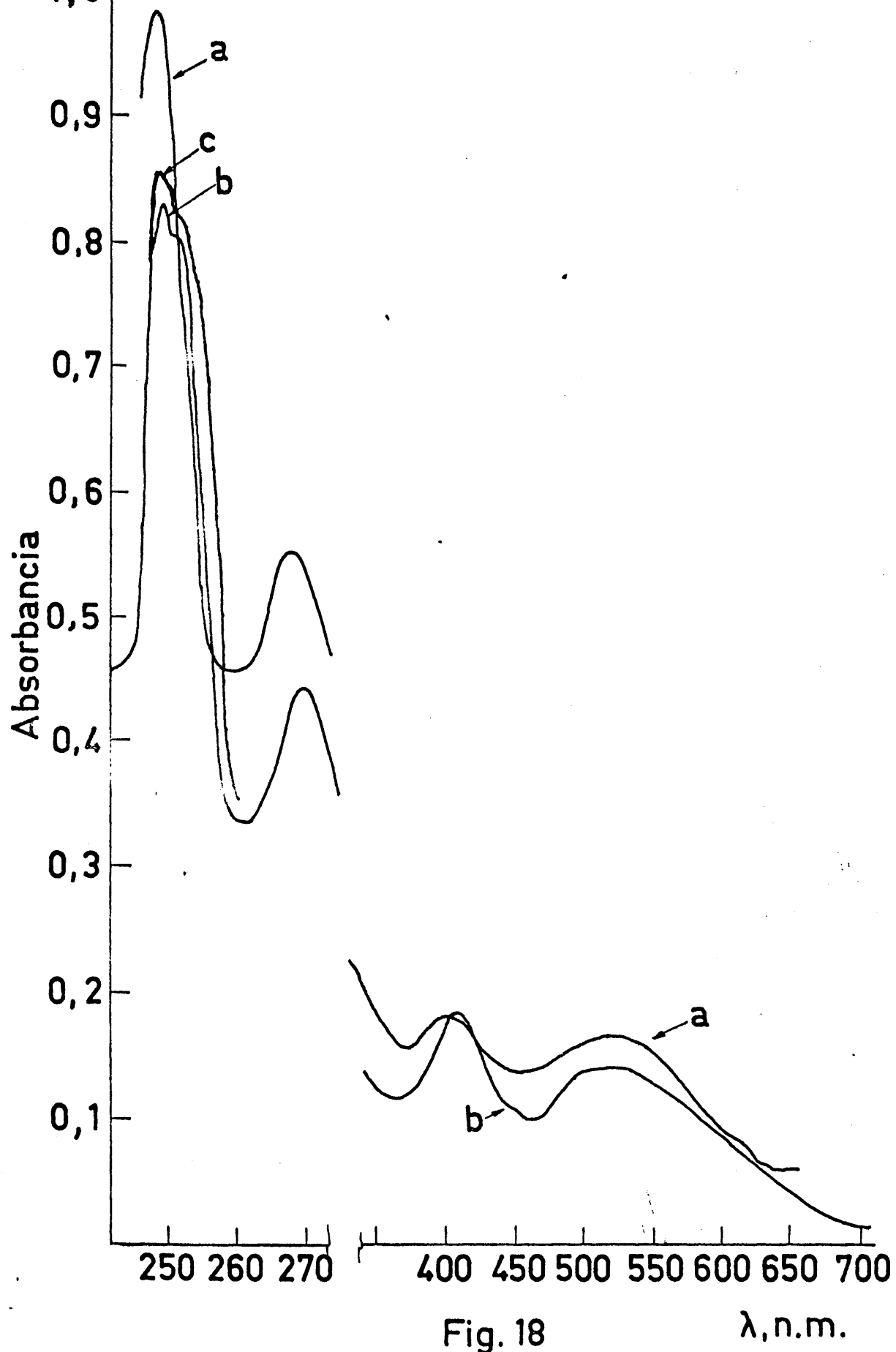


Fig. 18





XIII, XIV, XV y XVI; en cada caso se indica la presión inicial de 1-butenó a la cual se realizó el experimento y la temperatura correspondiente.

Las Figuras 19, 20, 21, 22, 23 y 24 son la representación gráfica de las Tablas anteriores y por tanto las curvas cinéticas experimentales.

Las Tablas XVII y XVIII dan cuenta de los resultados obtenidos cuando se diluye el gas reaccionante a partes iguales con nitrógeno. Las curvas cinéticas correspondientes se representan en las Figuras 25 y 26.

En las Tablas XIX y XX se detallan los resultados obtenidos en experimentos realizados a 20 y 40°C, sobre disoluciones catalíticas ya utilizadas. Las correspondientes a 20°C y 40°C de los experimentos anteriores. Sus curvas cinéticas están representadas en las Figuras 27 y 28.

## Curvas Cinéticas

 $t = 20^{\circ}\text{C}$  $P = 92 \text{ torr}$ 

Tiempo minutos	$X_1 \%$	$X_3 \%$	$X_2 \%$
5	93,00	4,51	2,48
10	86,60	8,91	4,49
15	81,33	12,50	6,17
20	78,00	15,12	6,88
25	75,10	18,00	6,90
30	70,00	21,04	8,96
35	64,66	29,31	8,03
40	63,27	27,58	9,15
45	61,03	29,50	9,47
50	56,31	31,56	12,13
55	53,02	34,31	12,67
60	52,01	36,00	11,99
65	50,00	37,50	12,50
70	48,50	39,50	12,00
75	46,34	41,00	12,66

## T A B L A    XII

## Curvas Cinéticas

 $t = 25^{\circ}\text{C}$  $P = 90 \text{ torr}$ 

Tiempo minutos	$X_1 \%$	$X_3 \%$	$X_2 \%$
5	94,11	4,36	1,53
10	88,62	8,39	7,21
15	83,40	12,44	4,16
20	78,53	15,80	5,67
25	73,93	19,20	6,87
30	69,64	22,79	7,57
35	65,58	26,59	7,83
40	62,15	28,62	9,23
45	58,26	30,99	10,75
50	54,92	33,53	11,55
55	51,76	35,90	12,34
60	48,81	38,16	13,03
65	46,07	40,28	13,65
70	43,42	42,27	14,31
75	40,97	44,16	14,87

## T A B L A XIII

## Curvas Cinéticas

t = 35°C

P = 90 torr

Tiempo minutos	X <sub>1</sub> %	X <sub>3</sub> %	X <sub>2</sub> %
5	92,50	5,00	2,50
10	86,50	9,00	4,50
15	80,02	12,00	7,98
20	73,92	17,51	8,58
25	70,00	20,01	9,99
30	65,51	23,51	10,98
35	62,91	26,50	10,59
40	60,02	28,50	11,48

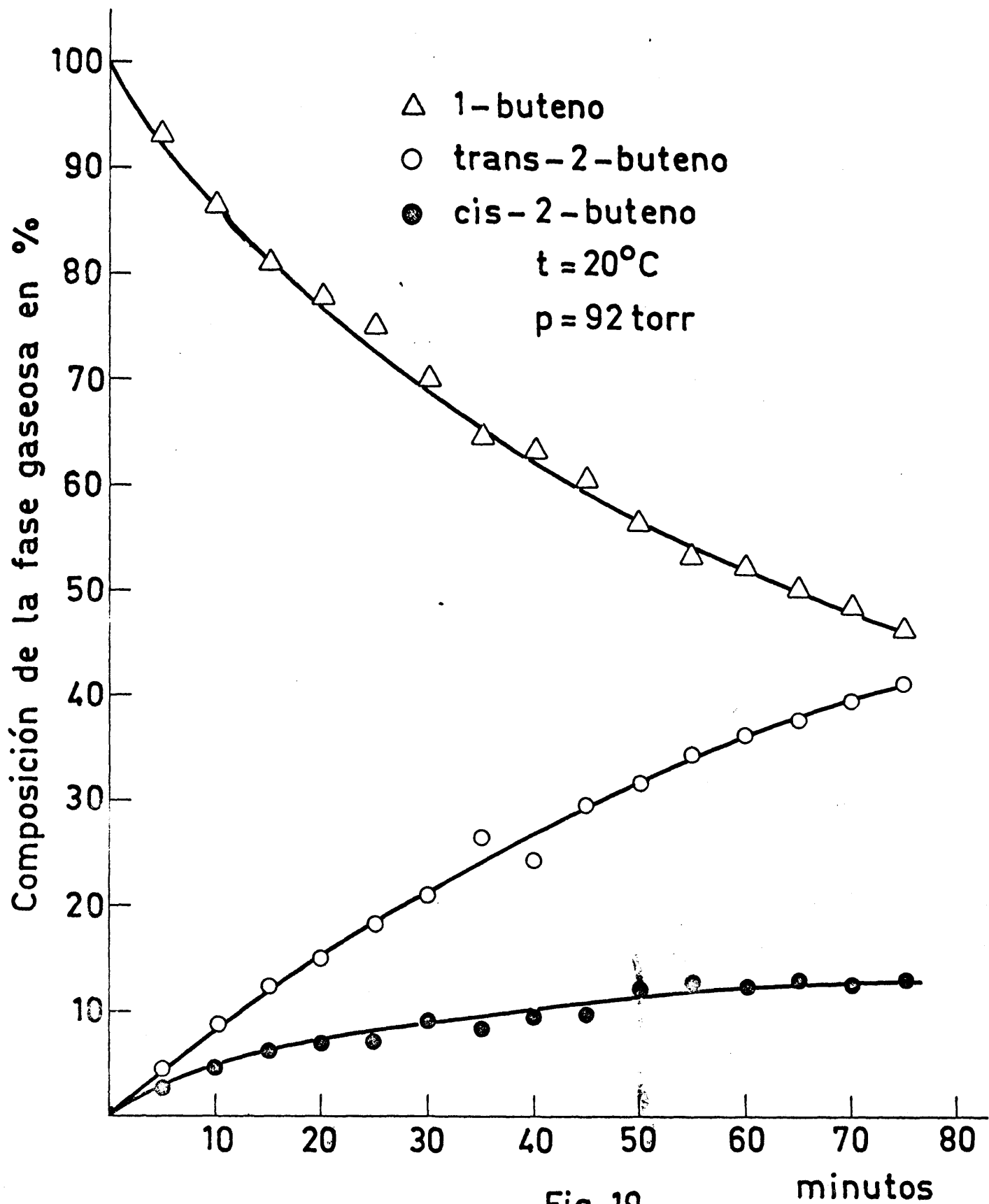
## T A B L A XIV

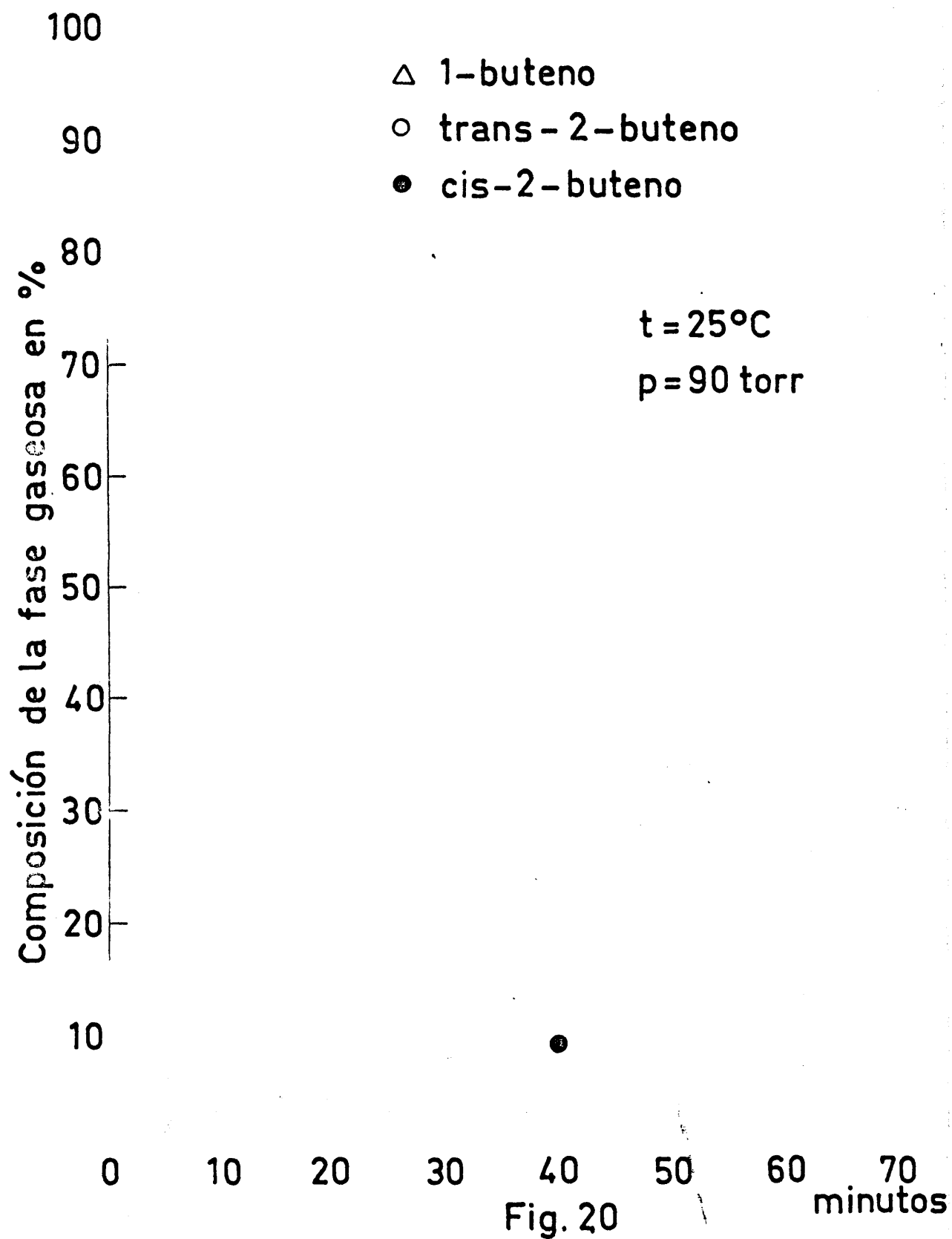
## Curvas Cinéticas

t = 40°C

P = 383,7 torr

Tiempo minutos	X <sub>1</sub> %	X <sub>3</sub> %	X <sub>2</sub> %
5	90,10	6,42	3,48
10	84,56	10,21	5,33
15	78,02	14,01	7,97
20	70,85	20,92	8,23
25	68,21	22,05	9,74
30	64,39	24,32	11,29
35	61,32	27,40	11,28
40	58,11	29,31	12,58
45	56,41	30,57	12,82
50	54,15	31,99	13,86





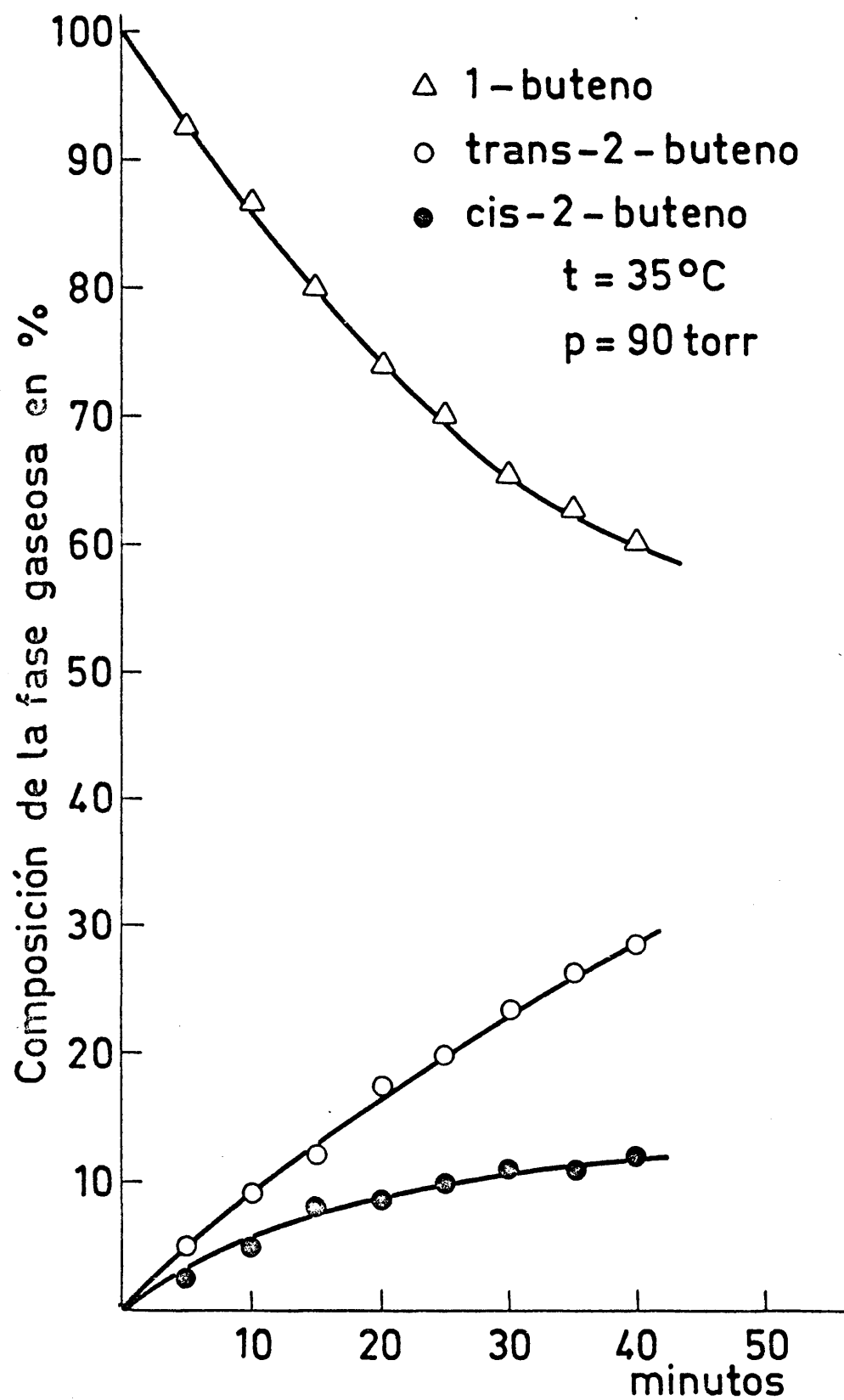


Fig.21



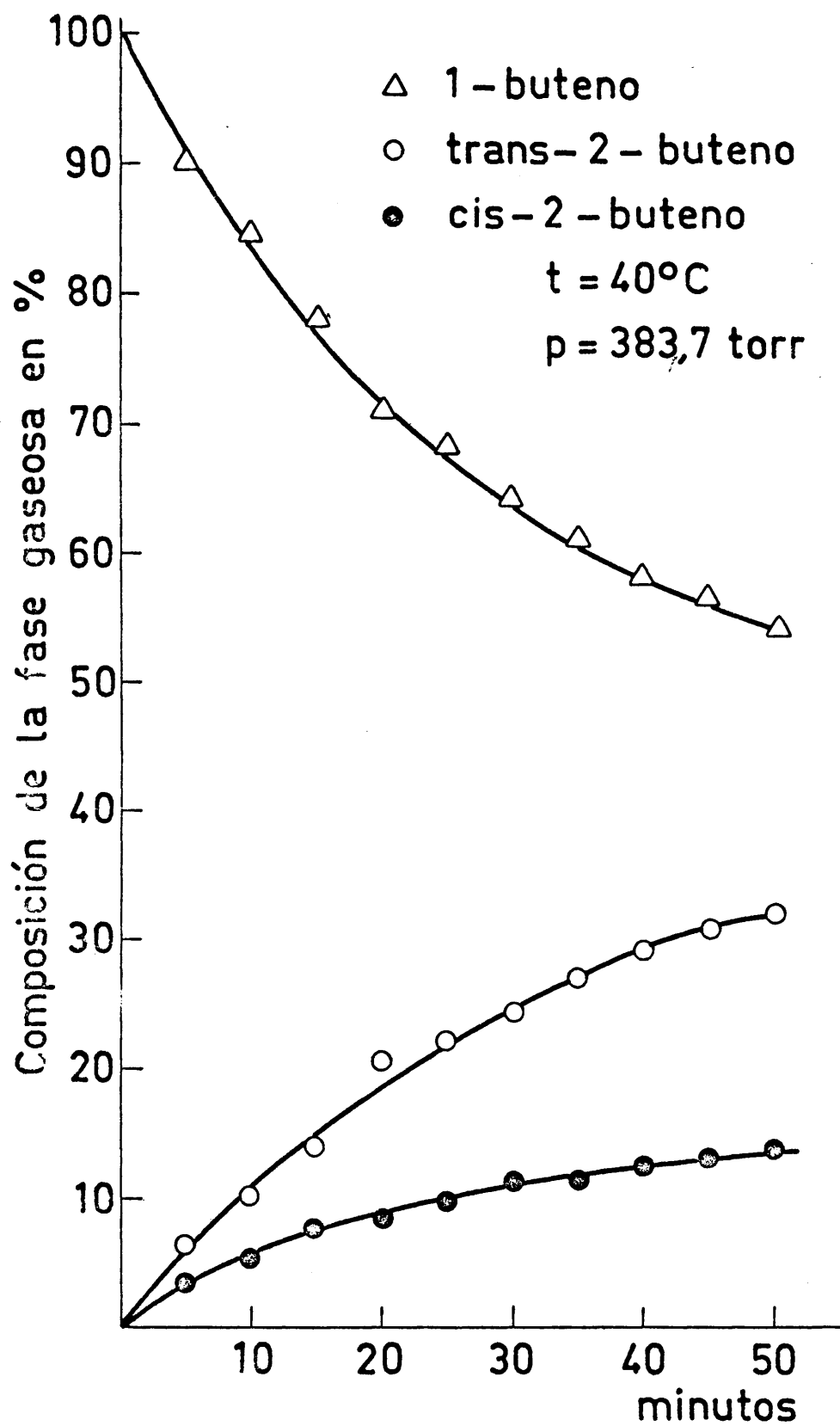


Fig. 22

## T A B L A XV

## Curvas Cinéticas

t = 50°C

P = 387,3 torr

Tiempo minutos	X <sub>1</sub> %	X <sub>3</sub> %	X <sub>2</sub> %
5	87,91	7,13	4,96
10	82,33	11,62	6,65
15	76,17	15,99	7,84
20	69,31	20,17	10,52
25	61,37	23,17	15,46
30	61,01	25,50	13,41
35	56,01	28,13	16,86
40	54,32	30,15	15,53
45	53,02	35,99	16,99
50	50,19	30,18	19,63
55	44,11	35,15	20,74

## T A B L A XVI

## Curvas Cinéticas

t = 55°C

P = 82,7 torr

Tiempo minutos	X <sub>1</sub> %	X <sub>3</sub> %	X <sub>2</sub> %
5	86,51	9,5	3,99
10	80,01	14,32	5,67
15	74,32	17,51	8,17
20	64,36	21,50	14,11
25	58,63	24,01	14,36
30	54,31	27,00	16,68

## T A B L A XXV

## Curvas Cinéticas

t = 20°C

1-buteno P = 46 torr

Nitrógeno P = 46 torr

Tiempo en minutos	X <sub>1</sub> %	X <sub>3</sub> %	X <sub>2</sub> %
5	92,17	4,52	3,31
10	85,89	8,95	5,16
15	80,98	12,32	6,70
20	76,25	14,93	8,82
25	74,32	18,20	7,48
30	69,17	20,89	9,94

## T A B L A XXVI

## Curvas Cinéticas

t = 40°C

1-buteno P = 194 torr

Nitrógeno P = 194 torr

Tiempo en minutos	X <sub>1</sub> %	X <sub>3</sub> %	X <sub>2</sub> %
5	89,25	6,33	4,42
10	83,99	10,11	6,64
15	78,00	13,94	8,06
20	69,78	21,00	9,22
25	67,72	21,98	10,03
30	63,49	22,56	13,95

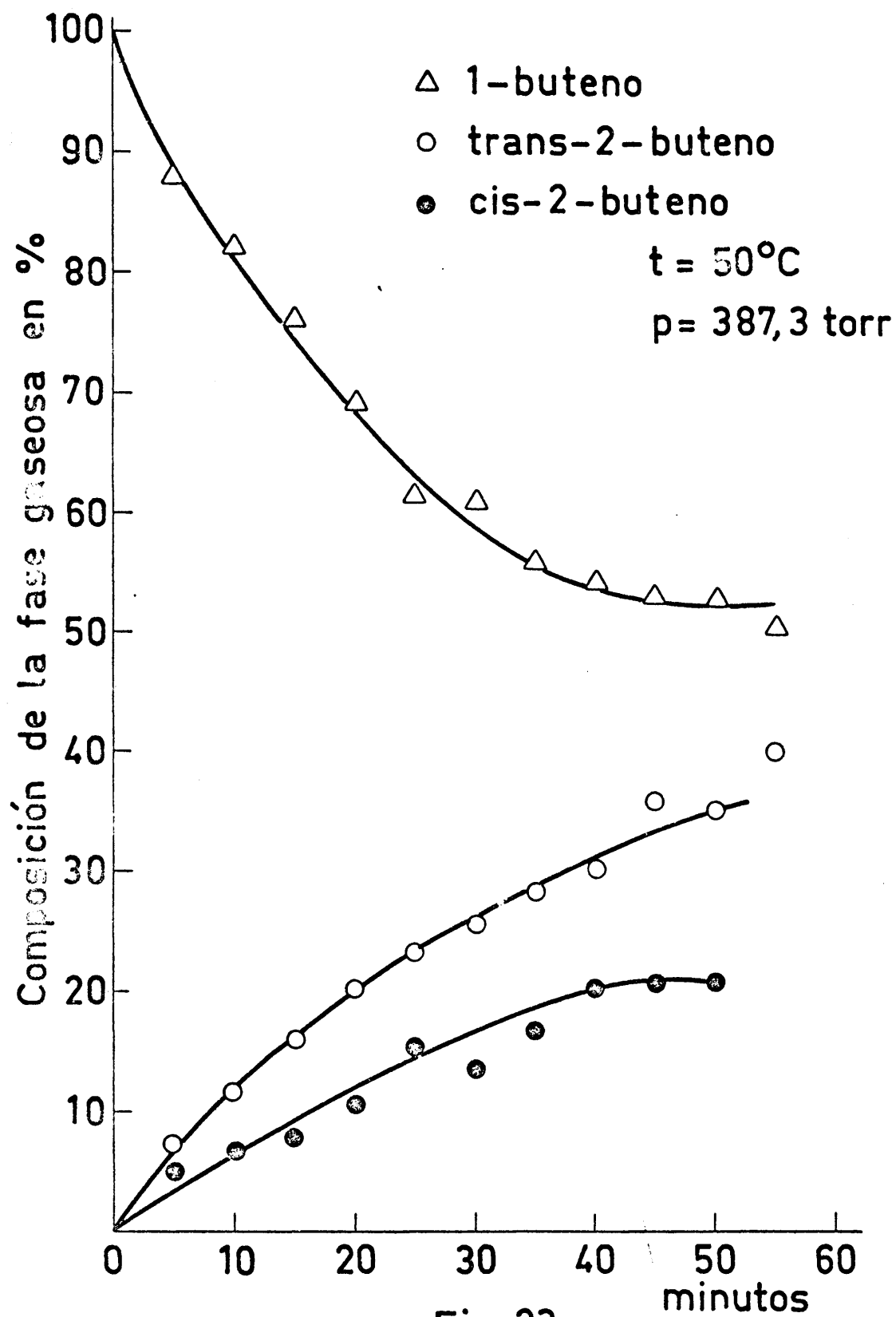


Fig. 23

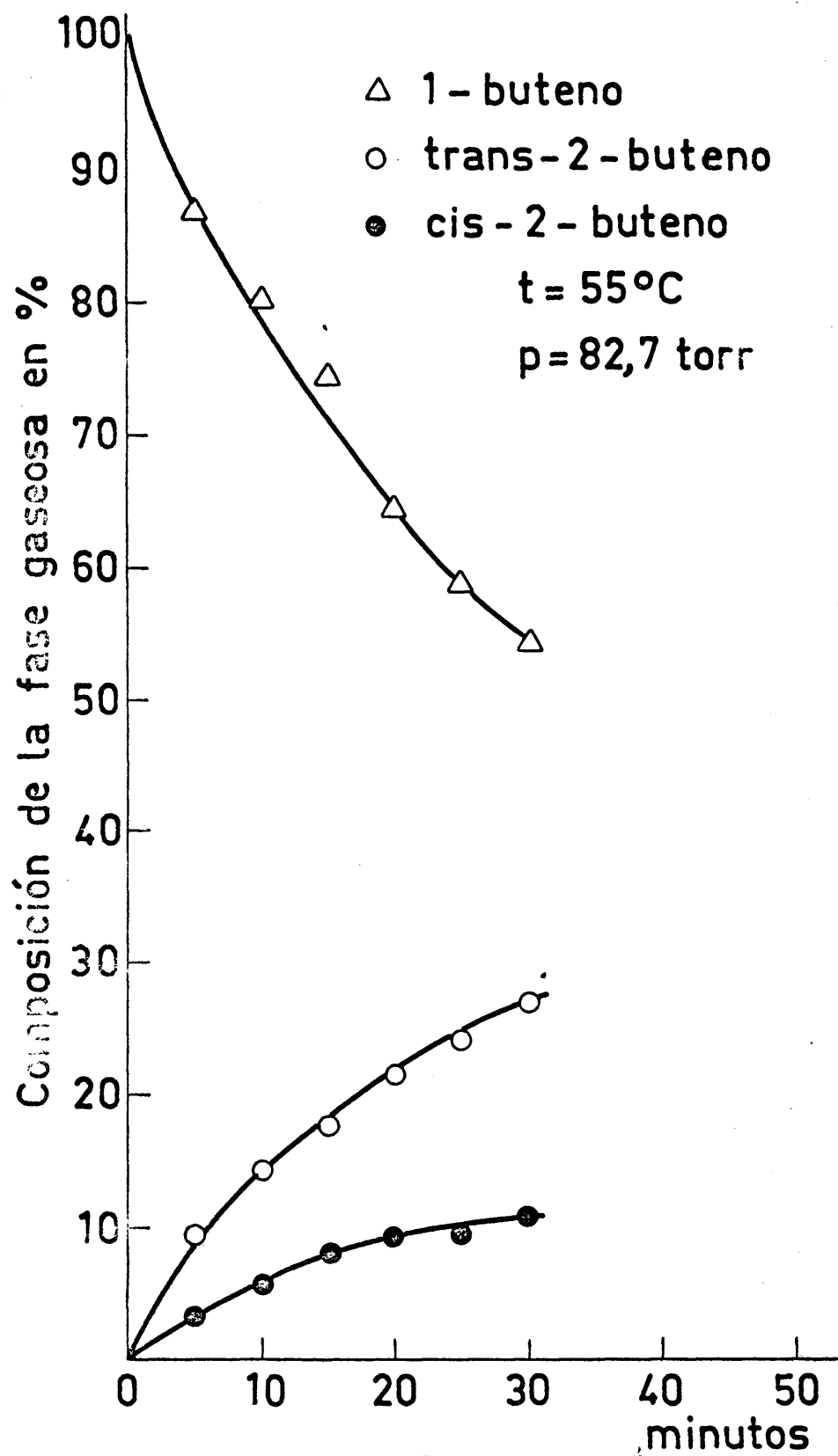


Fig. 24

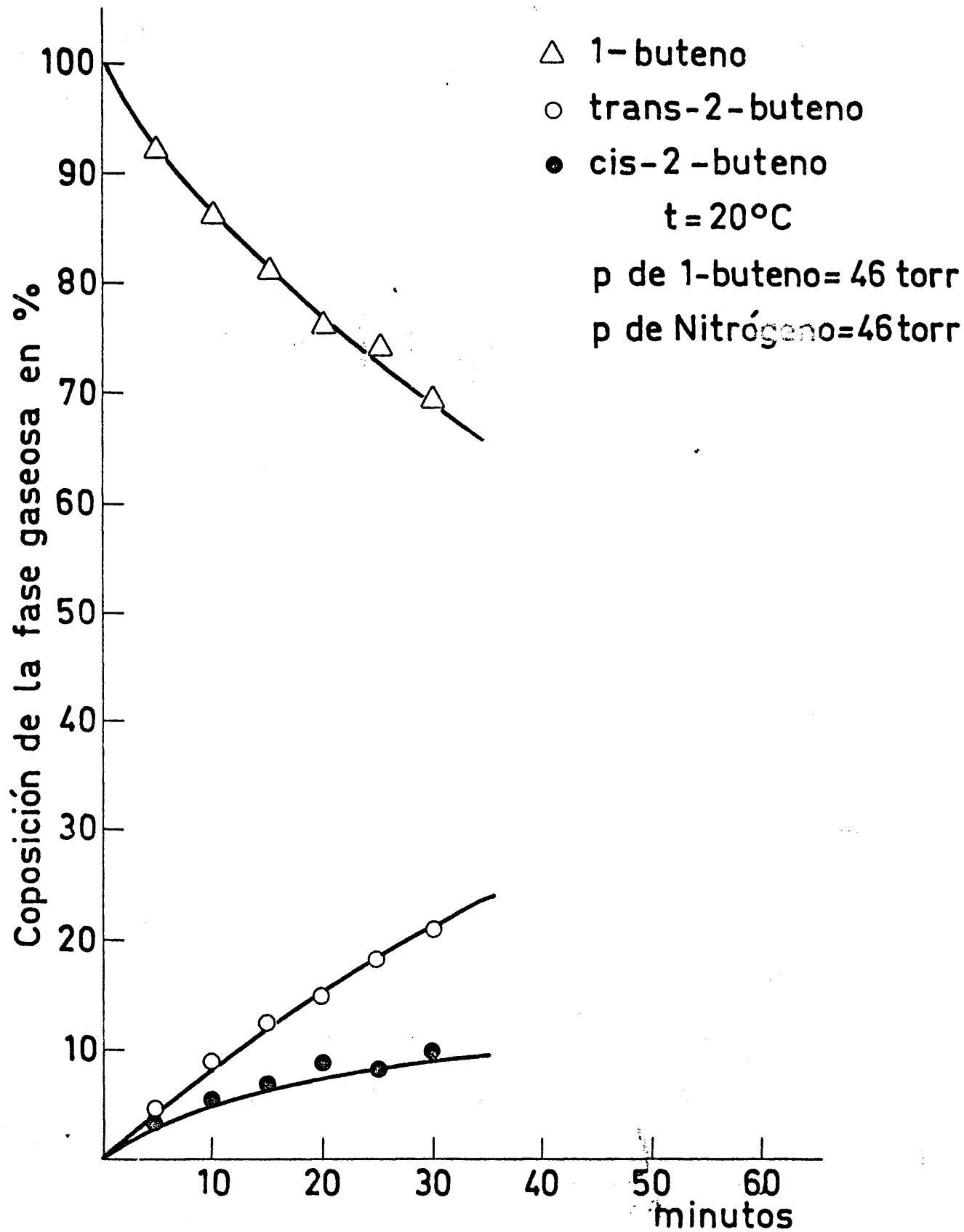


Fig. 25

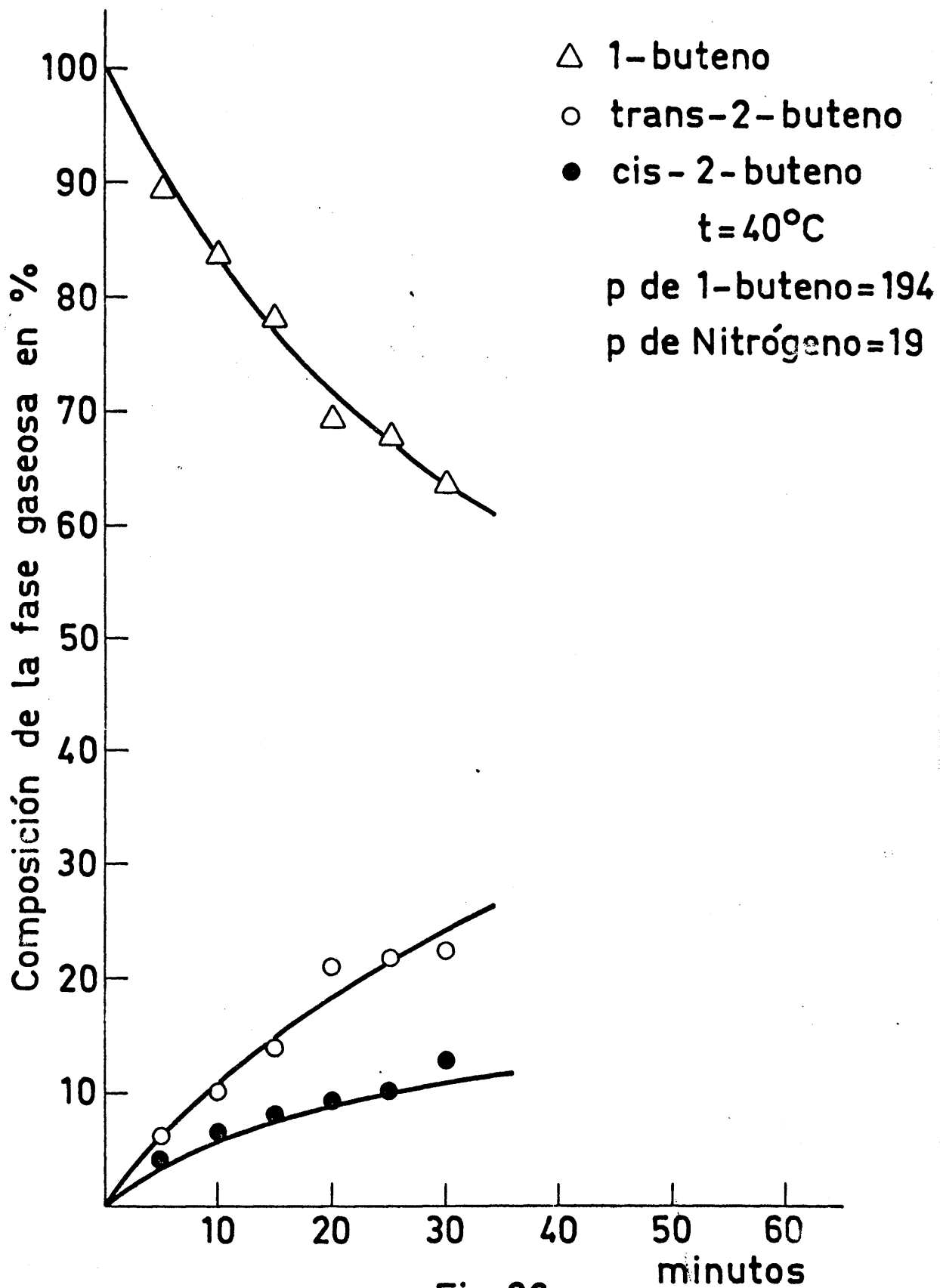


Fig. 26

## T A B L A XXVII

## Curvas Cinéticas

t = 20°C

P = 92 torr

Tiempo en minutos	X <sub>1</sub> %	X <sub>3</sub> %	X <sub>2</sub> %
5	93,85	3,89	2,26
10	86,72	8,87	4,41
15	82,01	11,85	6,14
20	78,56	14,69	6,75
25	76,11	17,24	6,65
30	71,29	20,32	8,39

## T A B L A XXVIII

## Curvas Cinéticas

t = 40°C

P = 383,7 torr

Tiempo en minutos	X <sub>1</sub> %	X <sub>3</sub> %	X <sub>2</sub> %
5	90,35	6,32	3,33
10	84,11	10,52	5,37
15	78,87	15,25	5,88
20	70,16	20,59	9,25
25	65,47	23,47	11,06
30	63,22	25,81	10,97



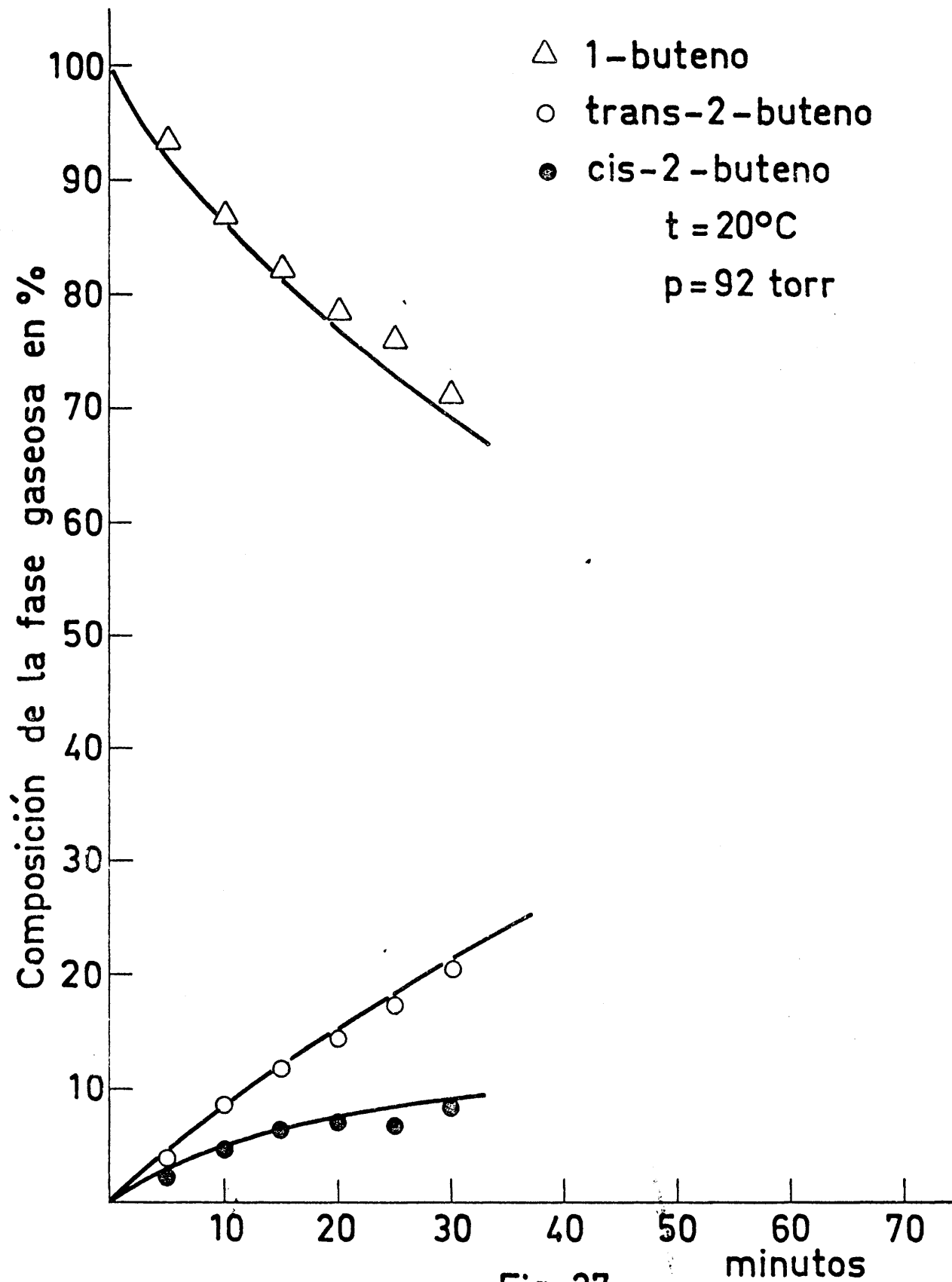
#### II.4.2.2. Experimentos en fase sólida

Se exponen en este apartado los datos experimentales obtenidos en los estudios cinéticos del sistema sólido-gas.

En el apartado II.2.2.2., se dio cuenta de las características del soporte del catalizador y del método de impregnación, y en II.3.2.2., se describió experimentalmente, por lo cual se limita aquí la exposición a la presentación de las Tablas XXI, XXII, XXIII, XXIV y XXV, que indican la evolución, con el tiempo, de la composición de la fase gaseosa en contacto con el catalizador sólido. Las figuras 29, 30, 31, 32 y 33, son las curvas cinéticas de los experimentos cuyos resultados se resumen en las Tablas anteriormente citadas.

Los valores obtenidos cuando se repiten los experimentos cuyos resultados han sido detallados en las Tablas XXI y XXIV se resumen en las Tablas XXVI y XXVII, sus representaciones gráficas se corresponden con las figuras 34 y 35. Es de hacer notar la buena correlación que se observa entre cada uno de los citados experimentos y su repetición.

Las Tablas XXVIII, XXIX y XXX resumen los experimentos realizados alimentando el reactor con trans-2-buteno y se representan gráficamente en las figuras 36, 37 y 38.



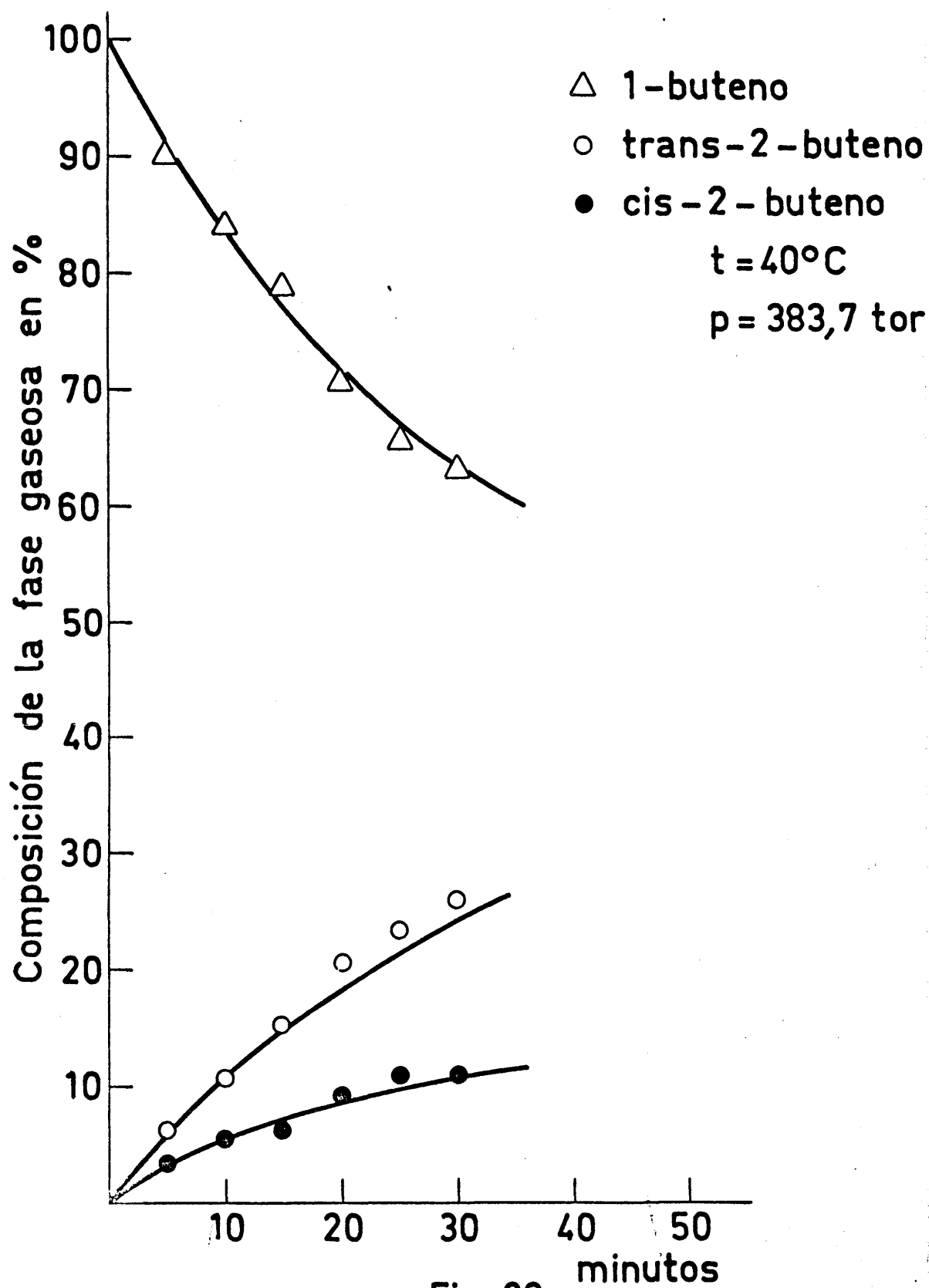


Fig. 28

Análogamente, las Tablas XXXI y XXXII, cuya representación gráfica se corresponde con las figuras 39 y 40, resumen los datos obtenidos cuando el reactor se alimenta con cis-2-buteno.

Las condiciones experimentales, temperatura, presión inicial y buteno que alimenta al reactor, así como el catalizador empleado en cada caso se detallan en la Tabla correspondiente.

La mención de los catalizadores 1 y 2, se justifica por el hecho de haber sido realizadas dos series experimentales utilizando dos catalizadores, cuya diferencia estriba en haber sido preparados en distintas ocasiones, si bien en ambos casos el método de impregnación y la concentración de la disolución impregnante fueron iguales.

En todos los experimentos la masa de catalizador empleada fue constante e igual 1,21 gr .

Dado el considerable tiempo empleado en cada experimento, se ha considerado conveniente expresar éste en horas, a fin de facilitar los cálculos y la construcción de las curvas cinéticas correspondientes, que de utilizar otras unidades perderían parte de su claridad.

T A B L A   XXI  
Curvas Cinéticas

Alimentación 1-buteno

Catalizador-1

$t = 25^{\circ}\text{C}$

$P = 386 \text{ torr}$

Tiempo en horas	$X_1 \%$	$X_3 \%$	$X_2 \%$
0,1	96,36	2,45	1,19
0,2	95,29	3,18	1,53
0,3	93,06	4,70	2,24
0,4	90,94	6,17	2,89
0,5	88,76	7,72	3,52
0,6	86,69	9,29	4,02
0,7	84,95	10,52	4,53
1	77,71	15,92	6,37
1,5	68,63	22,46	8,91
2	62,47	27,51	10,02
3	47,64	39,17	13,19
4	39,19	45,62	15,19
6	24,64	57,70	17,65
8	16,63	63,52	19,84
12	10,17	68,98	20,84
16	4,74	73,22	21,93

## T A B L A XXII

## Curvas Cinéticas

Alimentación 1-buteno

Catalizador-1

 $t = 27^{\circ}\text{C}$  $P = 200,1 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$X_1 \%$	$X_3 \%$	$X_2 \%$
0,1	98,37	1,10	0,53
0,2	91,74	5,61	2,64
0,3	89,03	7,46	3,51
0,4	85,69	9,84	4,46
0,5	82,51	12,03	5,45
0,8	73,54	18,76	7,70
1	66,73	23,61	9,66
1,5	56,15	31,66	12,19
2	45,02	40,01	14,96
3	22,82	58,14	18,77
4	20,44	61,10	18,46
6	11,27	68,74	19,98
8	7,09	71,35	21,55
12	3,83	74,55	21,62
16	3,22	74,49	22,28

## T A B L A    XXIII

## Curvas Cinéticas

Alimentación 1-buteno

Catalizador-1

 $t = 35^{\circ}\text{C}$  $P = 390 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$X_1 \%$	$X_3 \%$	$X_2 \%$
0,1	92,48	5,20	2,32
0,2	85,98	9,72	4,29
0,3	79,68	14,11	6,21
0,4	73,75	18,77	7,47
0,5	68,45	22,88	8,67
0,8	53,94	33,74	12,31
1	44,03	41,48	14,48
1,5	32,54	50,46	17,00
2	19,06	62,26	18,68
3	10,67	68,77	20,56
4	7,23	71,42	21,35
6	3,88	73,99	22,12
8	3,19	74,53	22,28
12	3,16	74,55	22,29

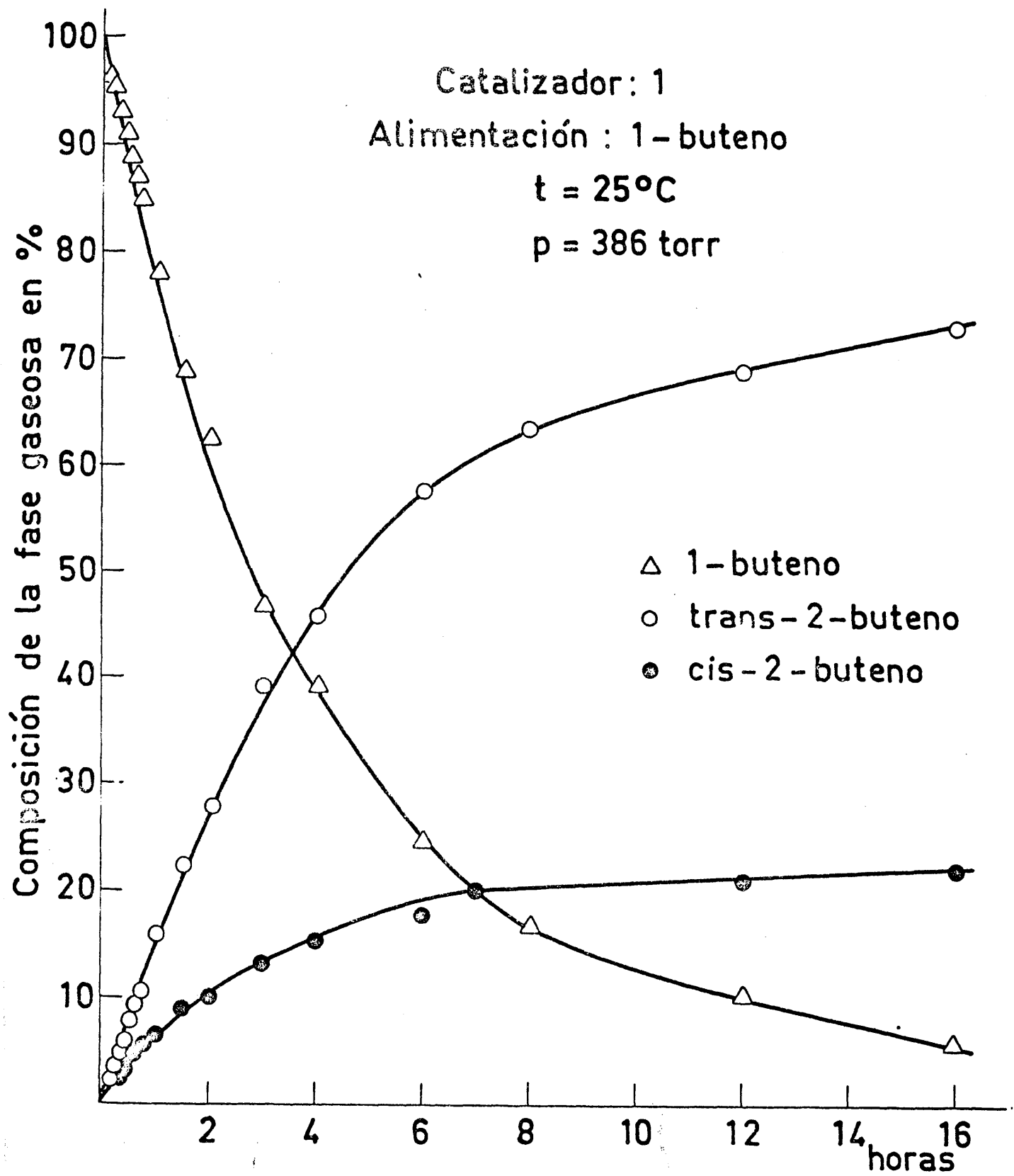


Fig. 29



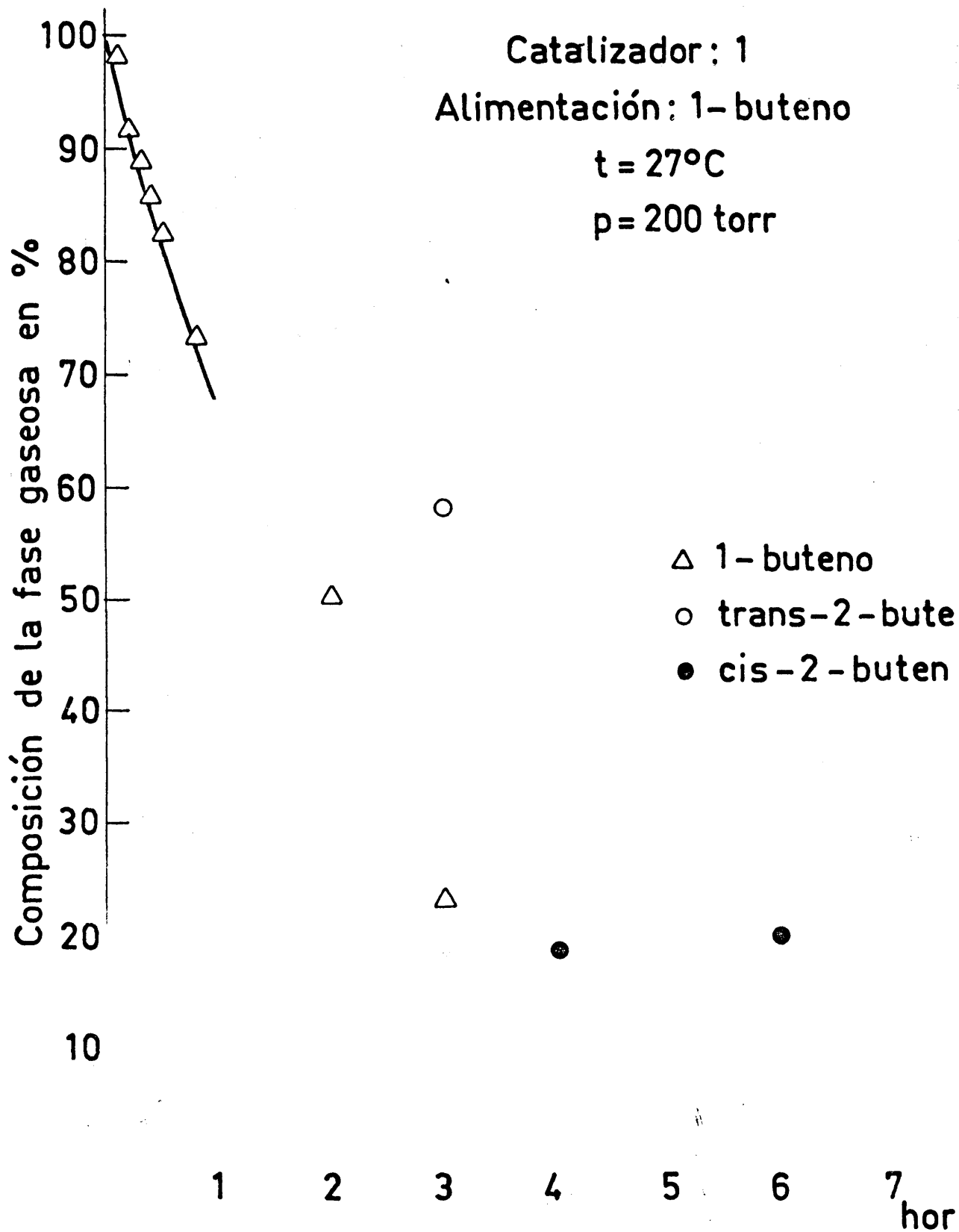


Fig. 30

T A B L A XXIV

Curvas Cinéticas

Alimentación 1-buteno

Catalizador-1

t = 40°C

P = 380 torr

Tiempo en horas	X <sub>1</sub> %	X <sub>3</sub> %	X <sub>2</sub> %
0,1	80,27	13,05	6,67
0,2	66,63	22,26	11,11
0,3	52,26	32,04	15,31
0,4	41,57	40,18	18,24
0,5	33,28	46,95	19,77
0,8	19,64	57,03	23,32
1	12,16	62,79	25,05
1,5	7,52	66,15	26,33
2	5,65	67,53	26,81
3	4,81	68,73	27,08
4	4,72	68,25	27,03

## T A B L A    XXV

## Curvas Cinéticas

Alimentación 1-buteno ,

Catalizador-1

 $t = 50^{\circ}\text{C}$  $P = 180 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$X_1 \%$	$X_3 \%$	$X_2 \%$
0,1	73,39	19,03	7,57
0,2	52,56	34,50	12,94
0,3	34,84	47,49	18,69
0,4	31,09	50,26	18,65
0,5	21,79	57,21	21,05
0,8	10,56	65,76	23,67
1	6,77	68,60	24,63
1,5	4,81	70,09	25,09
2	4,25	70,56	25,19

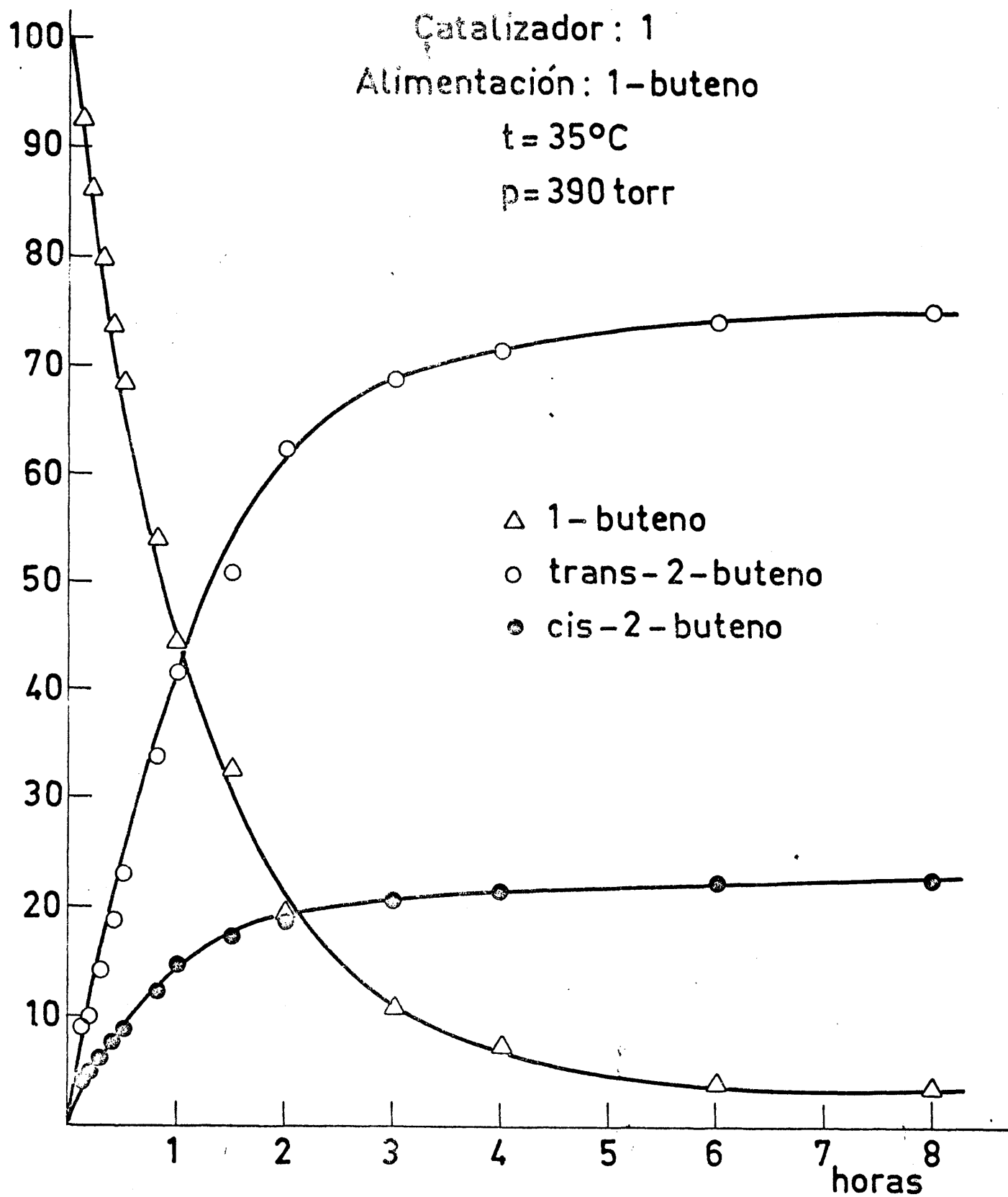


Fig. 31

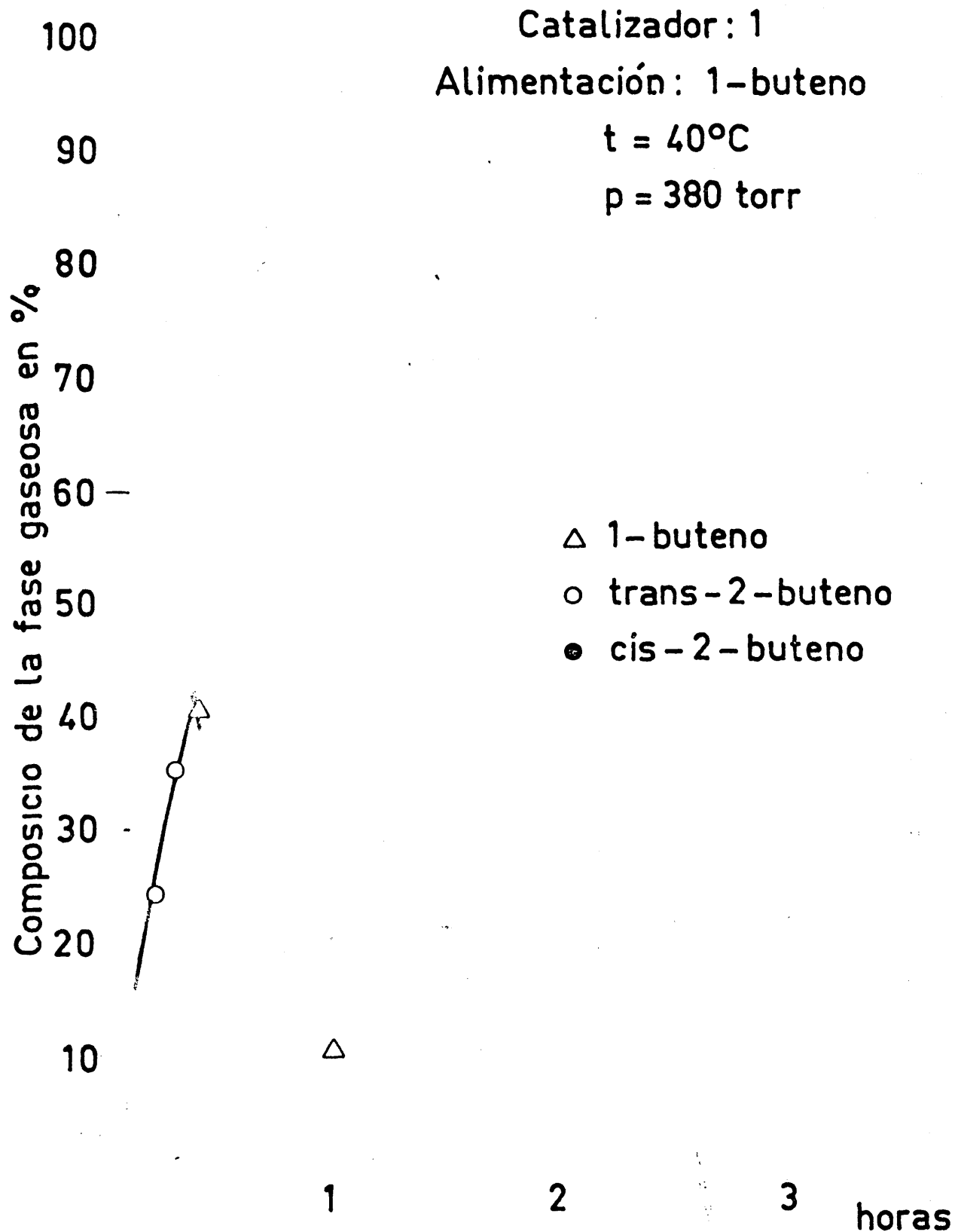


Fig. 32

## T A B L A XXVI

## Curvas Cinéticas

Alimentación 1-buteno

Catalizador-2

 $t = 25^{\circ}\text{C}$  $P = 386 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$X_1 \%$	$X_2 \%$	$X_3 \%$
0,1	97,35	1,76	0,88
0,2	94,59	3,63	1,78
0,3	91,18	5,99	2,83
0,4	90,38	6,57	3,04
0,5	87,72	8,46	3,81
0,8	80,45	13,56	5,99
1	73,08	18,69	8,22
1,5	67,28	22,85	9,86
2	56,15	31,27	12,57
3	45,01	39,28	15,70
4	37,02	45,92	17,06
5	27,30	53,41	19,29
8	14,11	64,99	20,89
12	5,91	72,28	21,80
16	4,24	73,56	22,08

## T A B L A      XXVII

## Curvas Cinéticas

Alimentación 1-buteno

Catalizador-2

 $t = 40^{\circ}\text{C}$  $P = 380 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$X_1 \%$	$X_2 \%$	$X_3 \%$
0,1	81,09	6,64	12,27
0,2	67,32	11,25	21,43
0,3	52,81	15,75	31,43
0,4	42,01	19,28	38,71
0,5	33,63	20,37	45,99
0,8	19,81	22,87	57,32
1	12,23	24,98	62,78
1,5	7,63	24,49	67,86
2	5,71	24,91	69,38
3	4,88	25,07	70,04
4	4,81	25,09	70,09

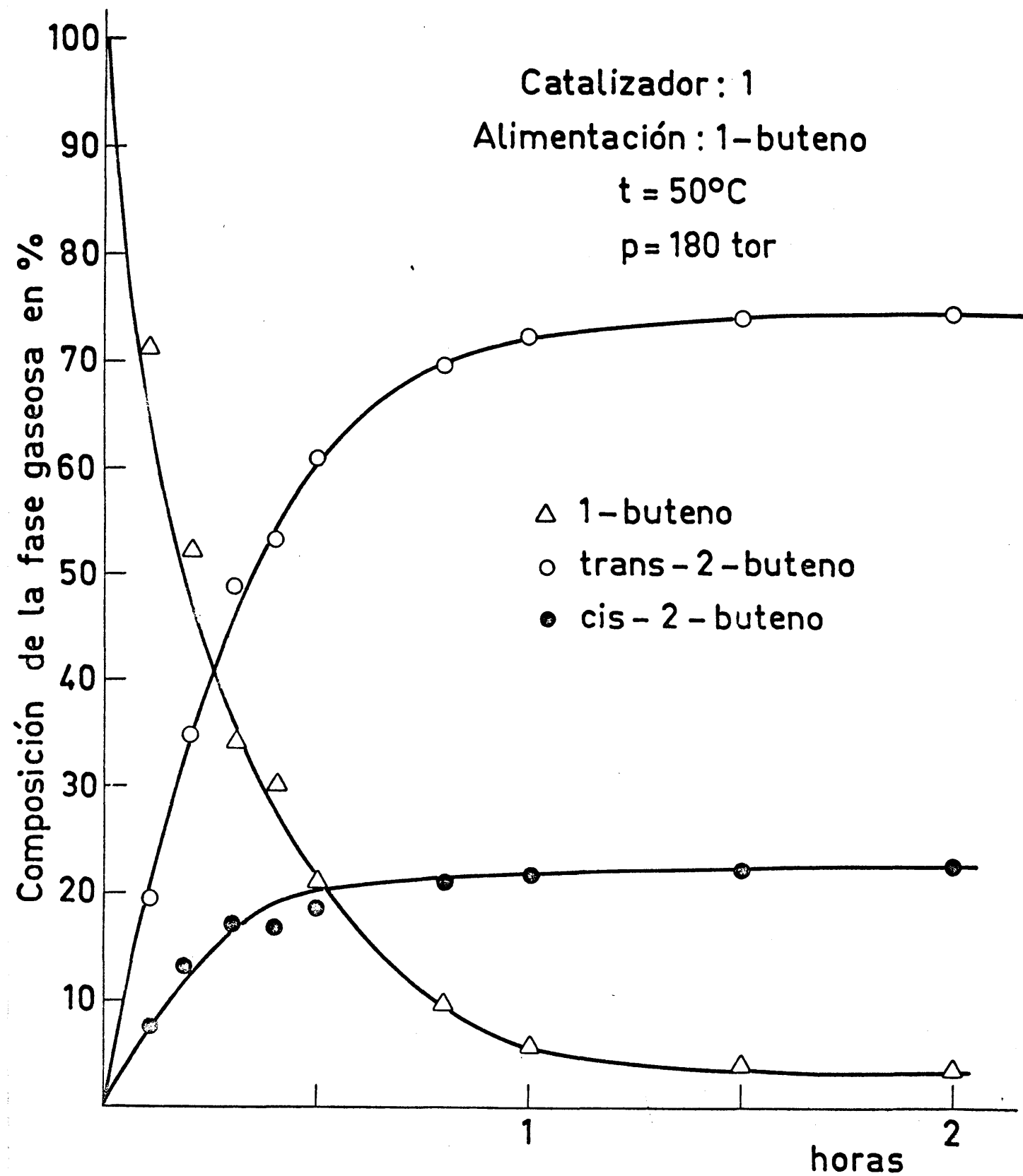


Fig. 33



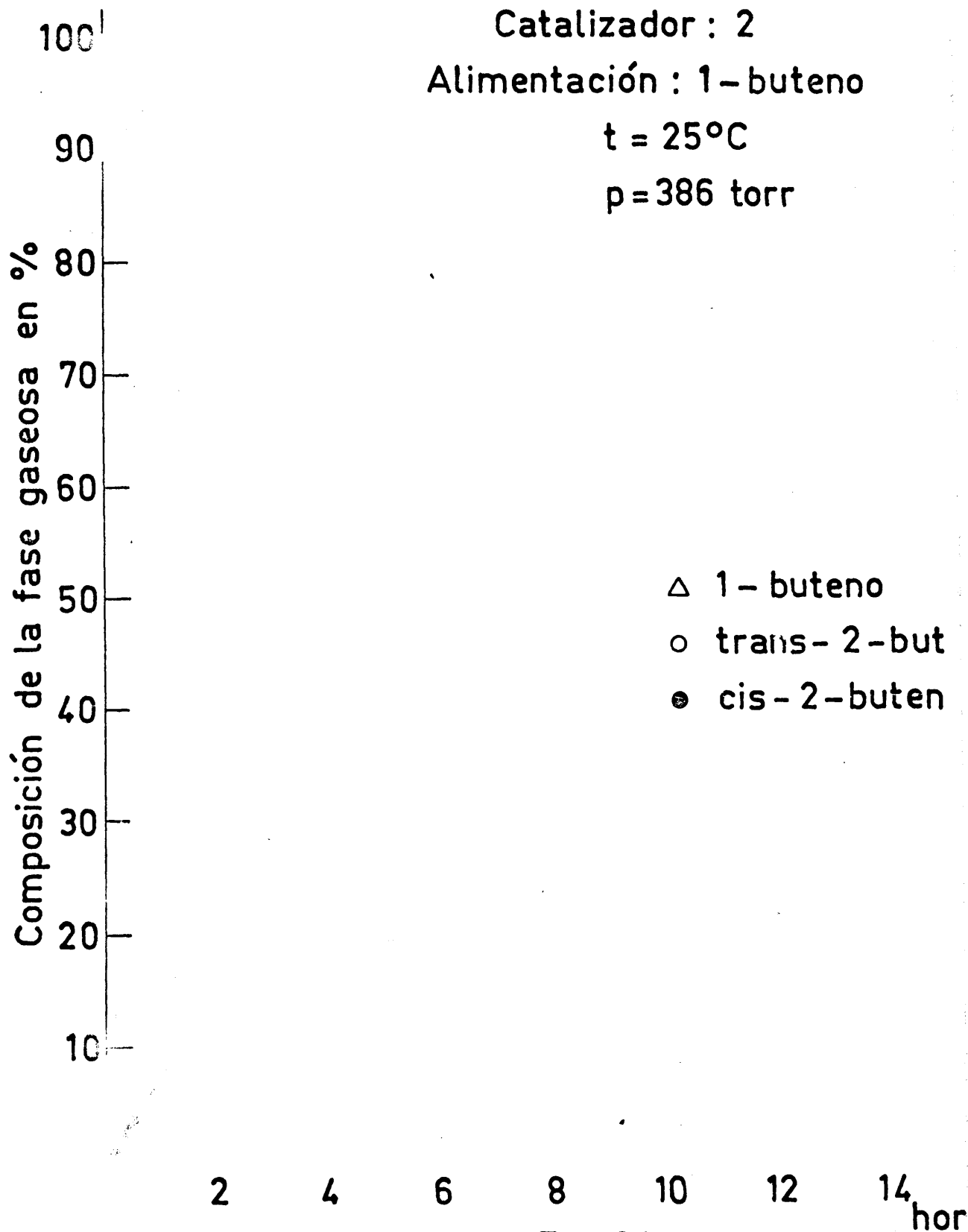


Fig. 34

## T A B L A XVIII

## Curvas Cinéticas

trans-2-buteno

Catalizador-1

t = 40°C

P = 380 torr

Tiempo en horas	X <sub>1</sub> %	X <sub>2</sub> %	X <sub>3</sub> %
0,1	0,033	0,86	99,88
0,2	0,40	1,10	98,49
0,3	0,54	1,66	97,83
0,4	0,74	2,62	96,65
0,5	0,81	2,99	96,22
0,8	1,28	5,04	93,67
1	1,30	5,47	93,21
1,5	1,75	7,56	90,69
2	2,10	9,97	87,90
3	2,65	12,88	84,47
4	3,17	15,90	80,93
6	3,65	18,35	78,02
8	3,99	20,54	75,43
12	4,35	22,62	73,00
16	4,46	23,20	72,34

## T A B L A XXIX

## Curvas Cinéticas

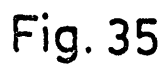
trans-2-buteno

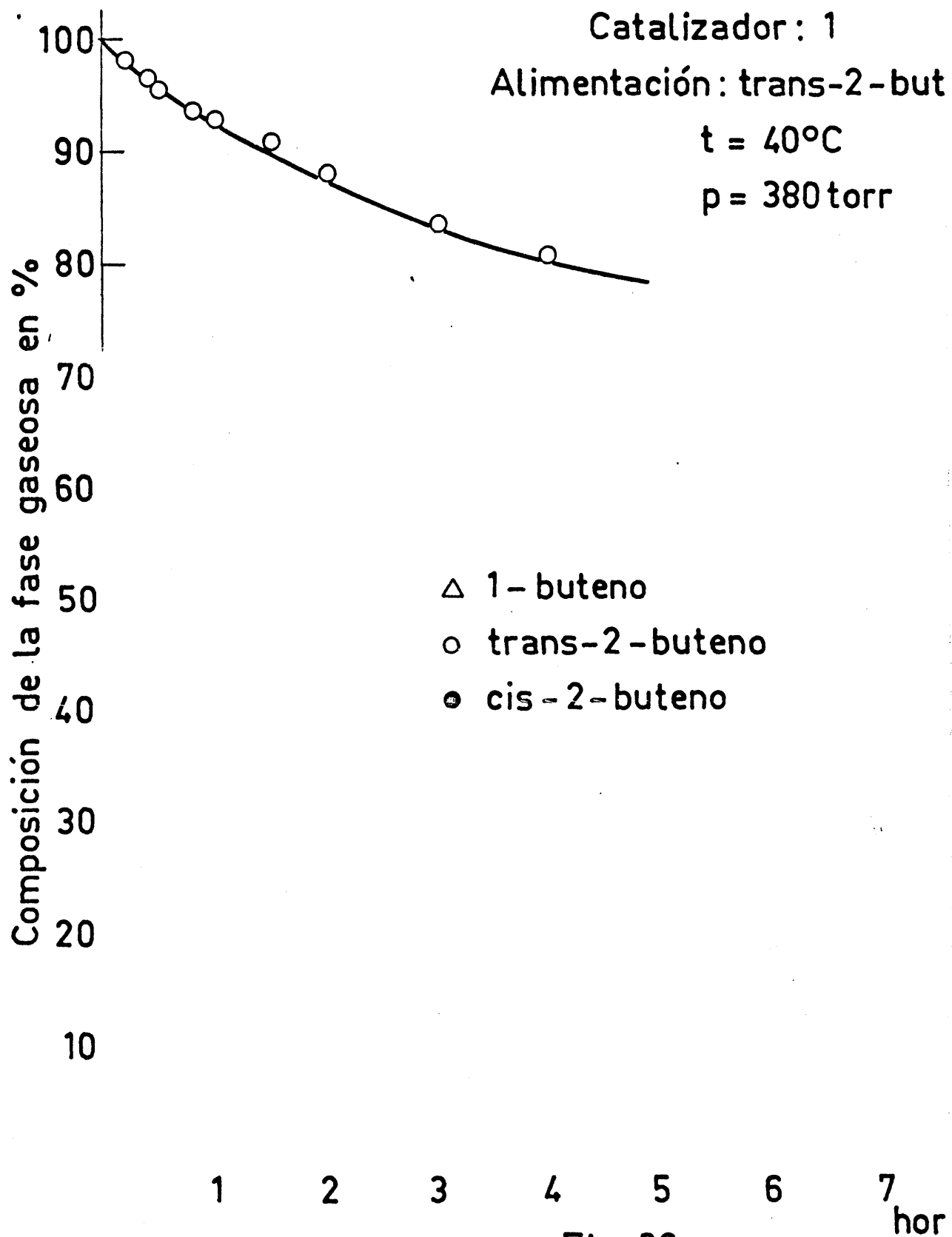
Catalizador-1

t = 50°C

P = 386 torr

Tiempo en horas	X <sub>1</sub> %	X <sub>2</sub> %	X <sub>3</sub> %
0,1	0,45	1,43	98,12
0,2	79	2,93	96,28
0,3	1,1	4,32	94,54
0,4	1,21	5,59	93,20
0,5	1,28	6,23	92,48
0,8	1,87	9,67	88,44
1	2,5	14,19	85,81
1,5	2,90	15,10	82,01
2	3,5	18,25	78,24
3	4,17	21,57	74,26
4	4,45	23,10	72,42





## T A B L A    XXX

## Curvas Cinéticas

Alimentación trans-2-buteno

Catalizador-1

 $t = 55^{\circ}\text{C}$  $P = 200 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$X_1 \%$	$X_2 \%$	$X_3 \%$
0,1	0,89	2,81	96,30
0,2	1,54	5,71	92,75
0,3	1,92	7,45	90,63
0,4	2,16	9,86	87,98
0,5	2,48	11,89	85,65
0,8	3,00	15,10	81,91
1	3,38	17,41	79,22
1,5	4,03	20,91	75,03
2	4,07	21,17	74,76
3	4,57	23,90	71,48
4	4,63	24,21	71,12

## T A B L A XXXI

## Curvas Cinéticas

Alimentación cis-2-buteno

Catalizador-1

 $t = 40^{\circ}\text{C}$  $P = 380 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$X_2 \%$	$X_3 \%$	$X_1 \%$
0,1	94,69	4,73	0,57
0,2	89,35	9,62	1,03
0,3	84,96	14,28	1,62
0,4	81,97	16,86	1,35
0,5	76,67	21,69	1,64
0,8	68,24	29,22	2,21
1	58,17	39,02	2,79
1,5	48,55	48,01	3,43
2	42,19	54,03	3,77
3	33,91	61,82	4,29
4	28,30	67,04	4,62
6	25,01	71,07	3,85
8	24,24	70,98	4,77

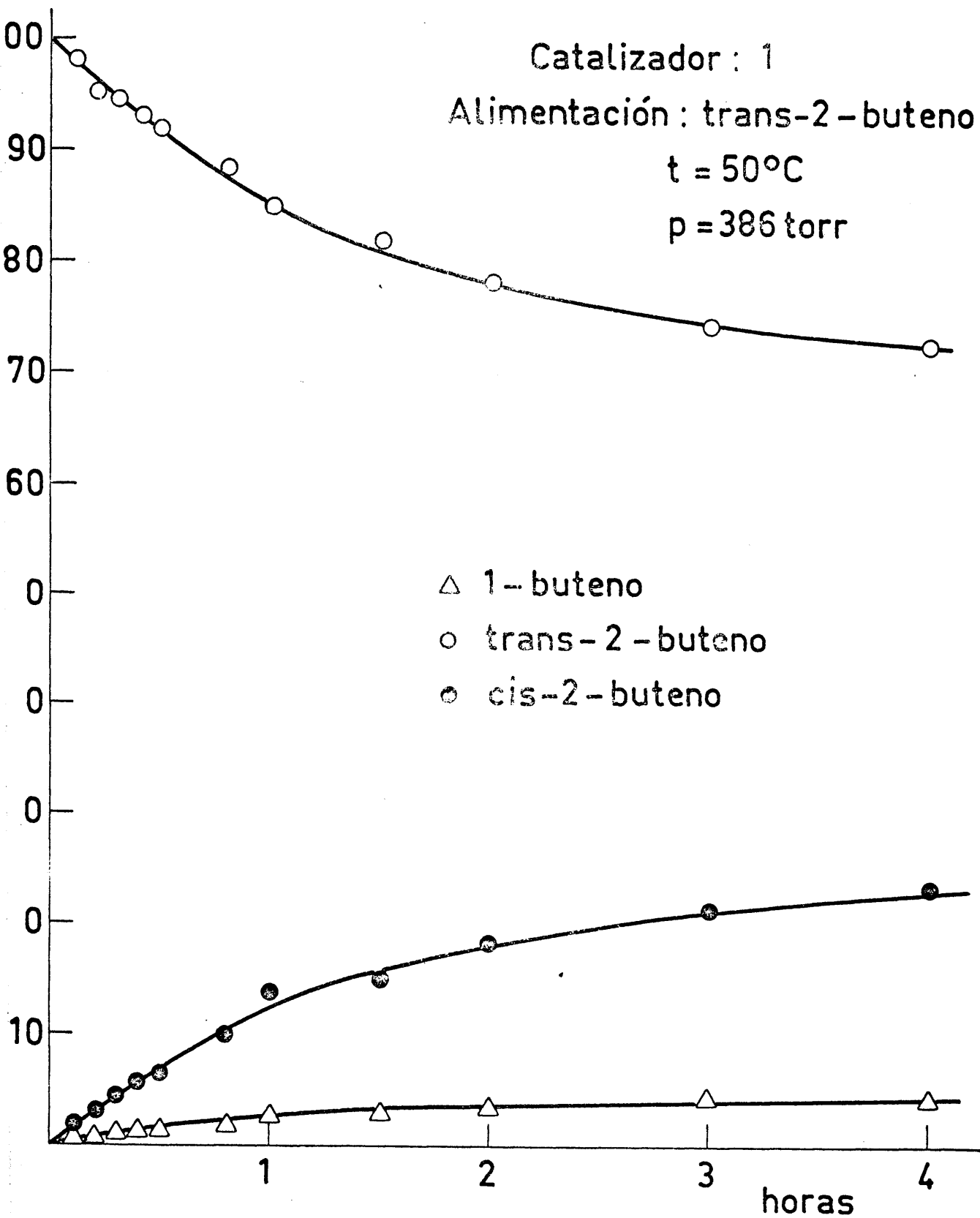


Fig. 37



100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

Composición de la fase gaseosa en %

Catalizador : 1

Alimentación : trans - 2 - buteno

t = 55°C

p = 200 torr

△ 1 - buteno

○ trans - 2 - buteno

● cis - 2 - buteno

1

2

3

horas

4

Fig. 38

## T A B L A XXXII

## Curvas Cinéticas

Alimentación cis-2-buteno

Catalizador-1

 $t = 50^{\circ}\text{C}$  $P = 388 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$X_2 \%$	$X_3 \%$	$X_1 \%$
0,1	86,93	11,79	1,28
0,2	75,00	22,75	2,25
0,3	65,83	31,61	2,60
0,4	61,55	35,74	2,72
0,5	53,29	43,43	3,28
0,9	37,74	58,09	4,17
1	36,79	58,99	4,22
1,5	27,47	68,00	4,50
2	25,85	69,35	4,80
3	25,16	70,04	4,80
4	25,06	70,21	4,73

### II.4.3. Cálculos cinéticos

Las discusiones mecanísticas que se propondrán en el apartado III, indican que, en nuestro caso, tanto en las reacciones de isomerización realizadas en fase líquida, como en las realizadas en fase sólida, la evolución en el tiempo de la composición del sistema gaseoso se ajusta a una ecuación cinética de primer orden respecto a la presión parcial del reactante al cual se aplica, y por extensión al porcentaje de éste en la fase gas.

La velocidad de la disminución del porcentaje del reactante que alimenta el reactor viene dada por la ecuación

$$-\frac{dX}{dt} = k(X - X_e) \quad \{10\}$$

siendo  $X$  el porcentaje de reactante en la fase gaseosa a tiempo  $t$  y  $X_e$  el porcentaje del reactante en un sistema gaseoso formado por 1-buteno, trans-2-buteno y cis-2-buteno, en el cual los tres compuestos citados estuvieron en equilibrio termodinámico entre sí.

La forma integrada de la ecuación {10} entre los límites  $t = 0$  y  $t = t$  es:

$$\ln \frac{X_0 - X_e}{X - X_e} = kt \quad \{11\}$$

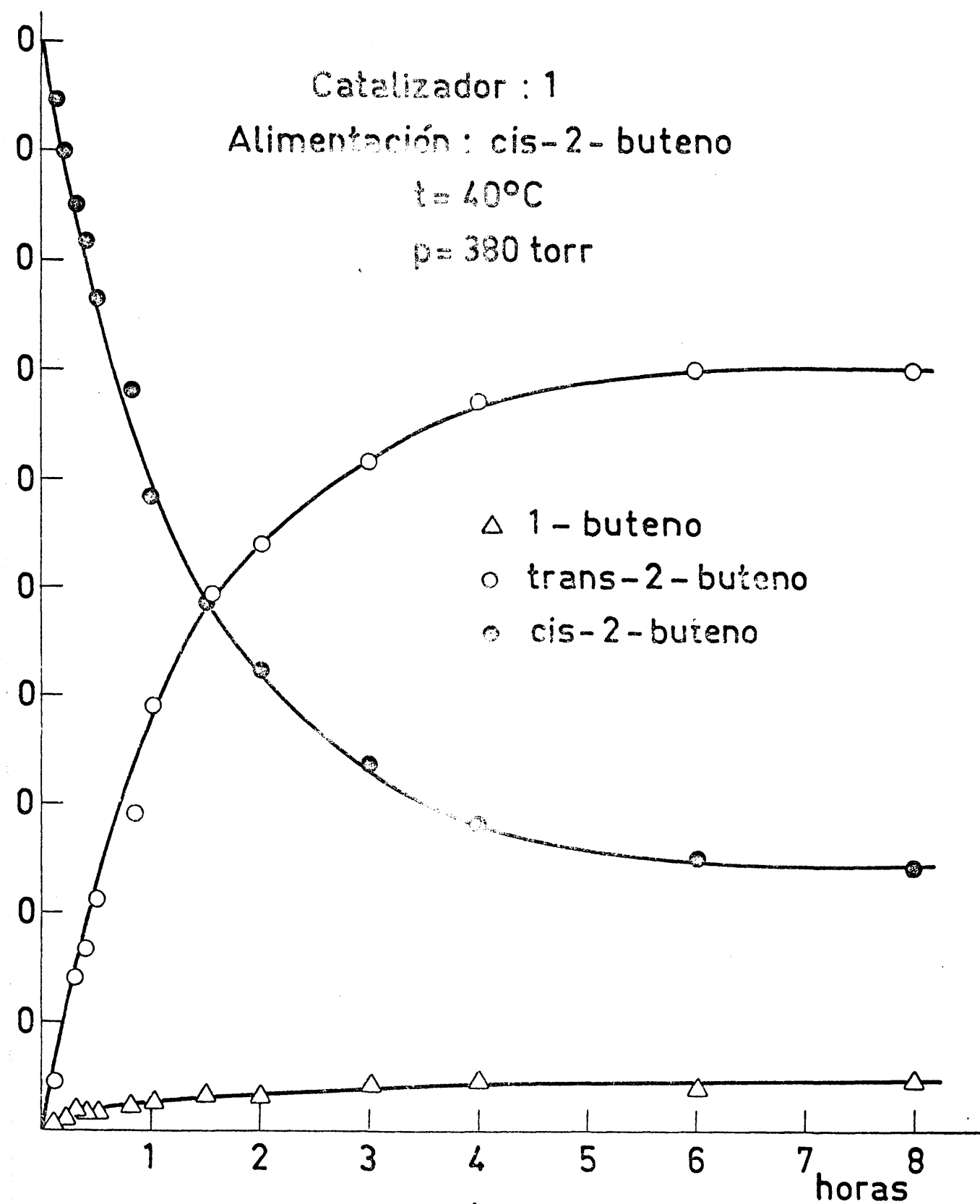


Fig. 39

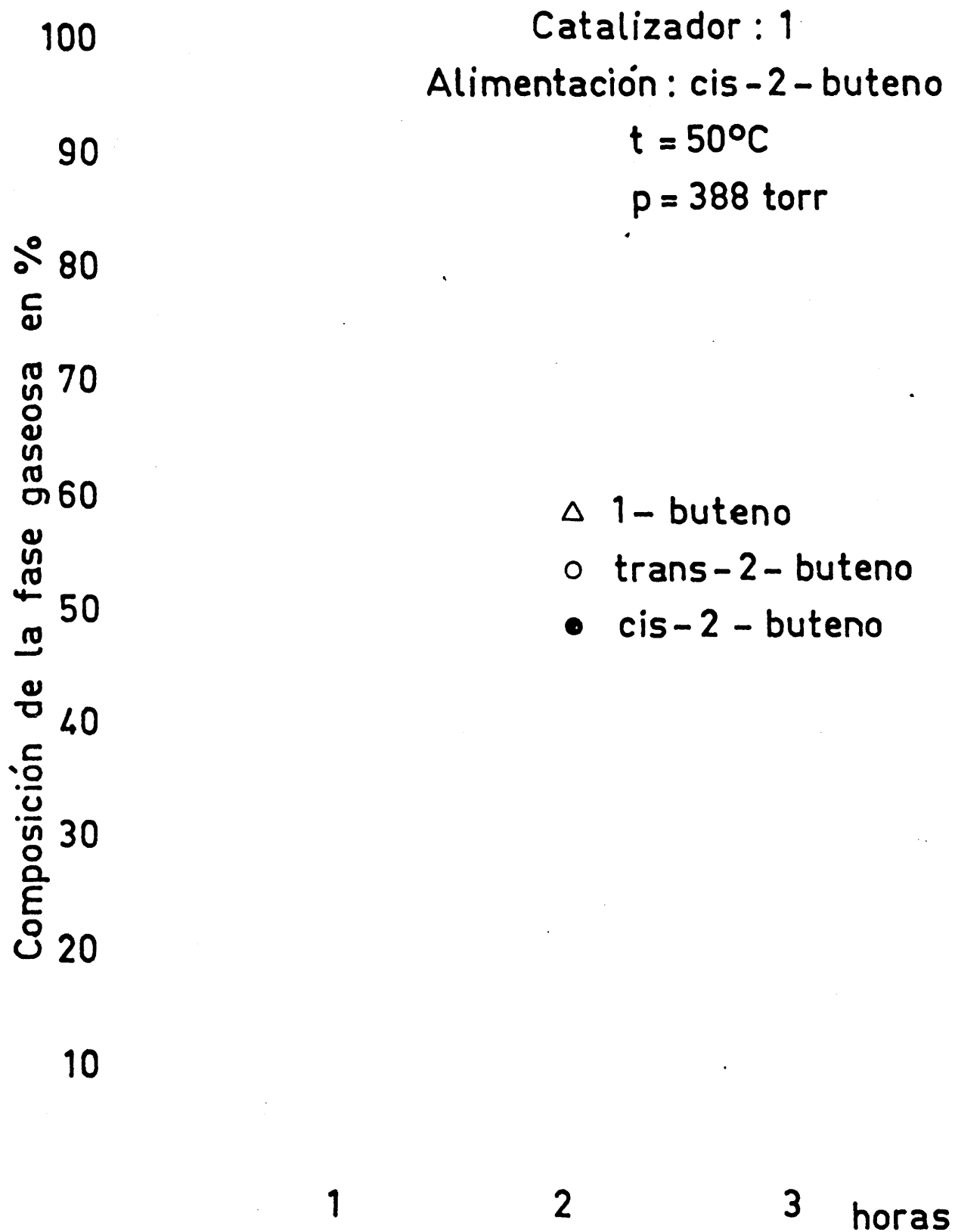


Fig. 40

que puede ser escrita: -

$$\log \frac{X_0 - X_e}{X - X_e} = kt \cdot \log e \quad (12)$$

Se comprueba la adecuación entre las ecuaciones propuestas y los valores experimentales representando gráficamente los valores experimentales, en la forma:

$$\log \frac{X_0 - X_e}{X - X_e}$$

frente al tiempo. En esta representación se obtienen rectas, cuyas pendientes en cada caso, son iguales al producto  $k_1 \cdot \log e$ .

Las Tablas XXXIIIIa, XXXIIIIb, XXXIV, XXXV, XXXVI y XXXVII son el resultado de la aplicación del método de cálculo anteriormente descrito a los datos experimentales obtenidos en el estudio de la isomerización del 1-buteno en fase líquida. Sus representaciones gráficas están expuestas en las figuras 41a, 41b, 42, 43, 44 y 45; a partir de ellas se han calculado las respectivas constantes cinéticas que se encuentran tabuladas en L, y, cuya representación de Arrhenius en la Fig. 46.

Análogamente, se han realizado idénticos cálculos para las isomerizaciones de 1-buteno, trans-2-buteno y cis-2-buteno en fase sólida.

En las Tablas XXXVIII, XXXIX, XL, XLI y XLII, se exponen los resultados obtenidos para la isomerización del 1-buteno sobre el catalizador n° 1, correspondiendo a las figuras 47, 48, 49, 50 y 51 sus representaciones gráficas. Las Tablas XLIII y XLIV y las figuras 52 y 53, describen el mismo caso anterior cuando se emplea el catalizador n°2.

En las Tablas XLV, XLVI y XLVII y las figuras 54, 55 y 56 se exponen los resultados de los cálculos realizados para la isomerización del trans-2-buteno. Idénticamente en las Tablas XLVIII y XLIX y las figuras 57 y 58 los correspondientes a cis-2-buteno.

Las constantes cinéticas calculadas a partir de las representaciones gráficas citadas se encuentran tabuladas en LI y LII, respectivamente, siendo las figuras 59 y 60 sus representaciones de Arrhenius correspondientes:

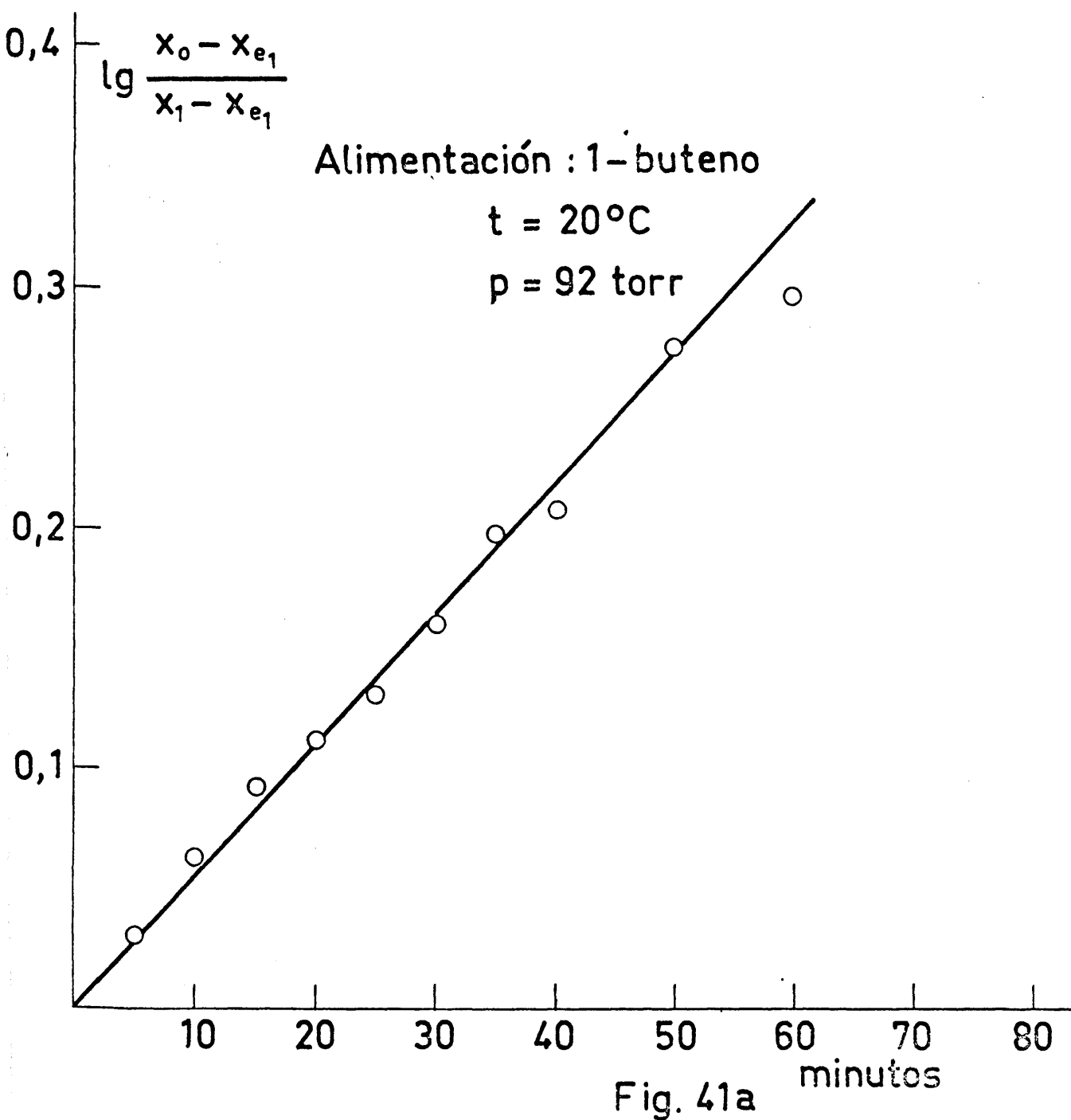
Las energías de activación determinadas en los cálculos anteriores fueron:

Isomerización de 1-buteno catalizador en fase líquida

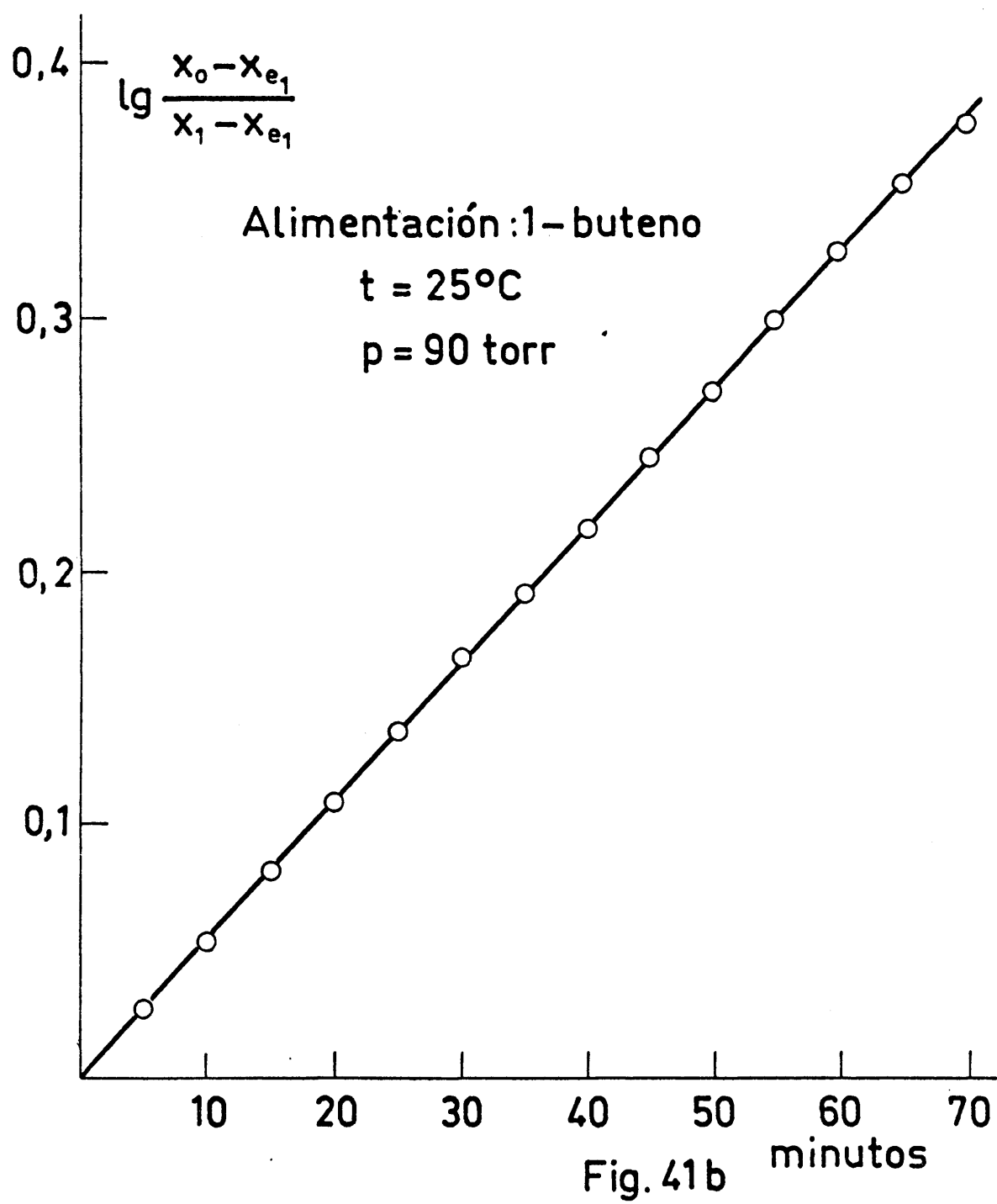
$$E = 3.000 \text{ cal/mol}$$

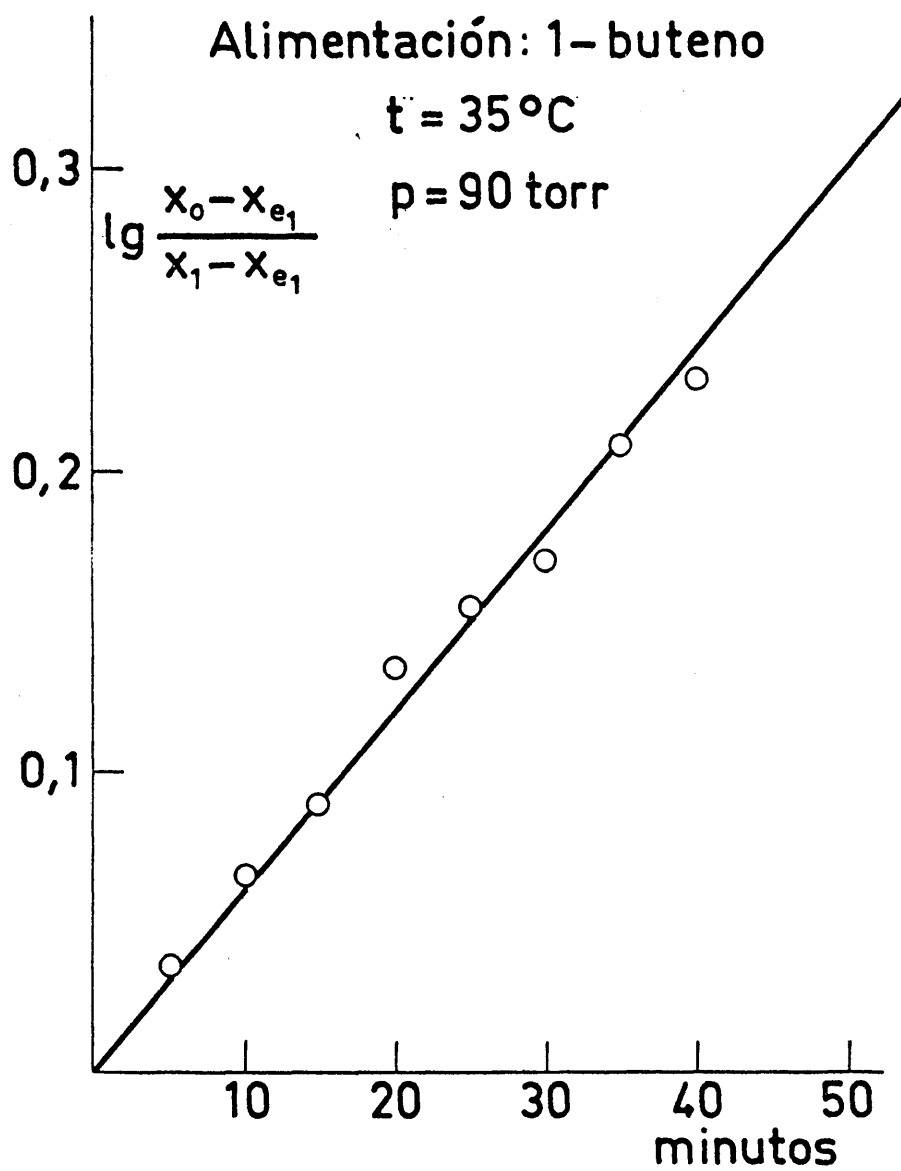
Isomerización de 1-buteno catalizador en fase sólida

$$E = 15,896 \text{ cal/mol}$$









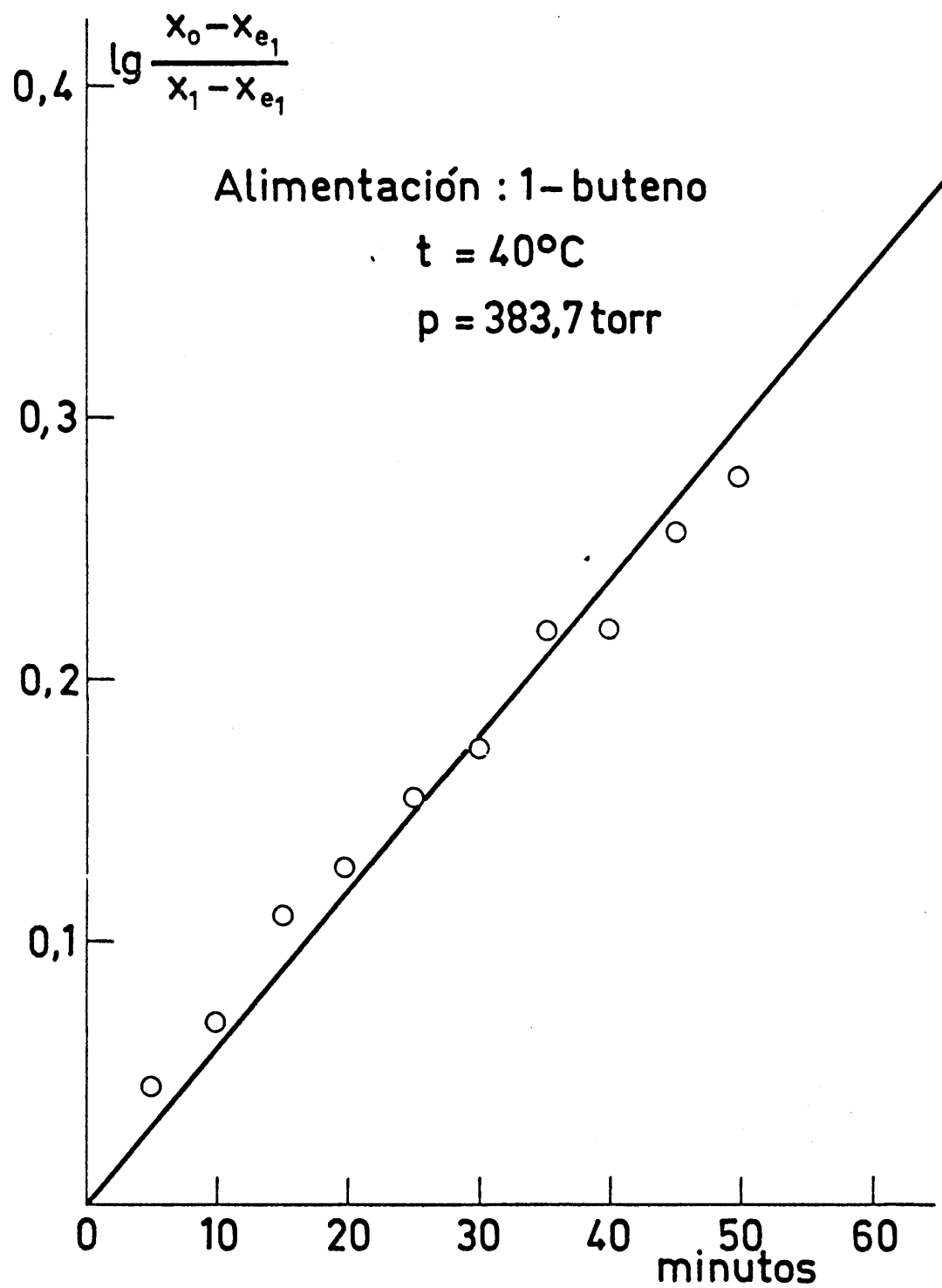


Fig. 43

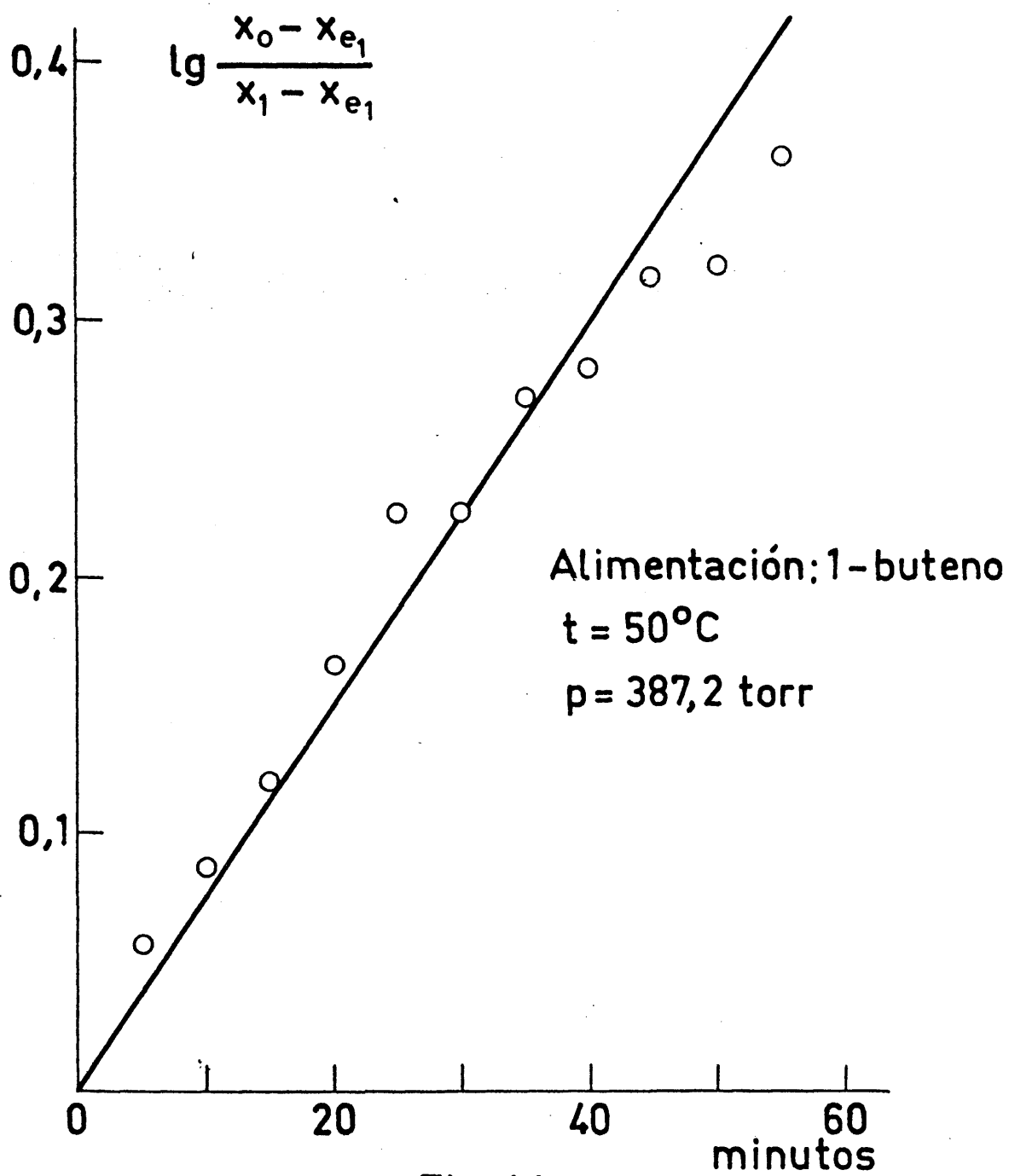


Fig. 44

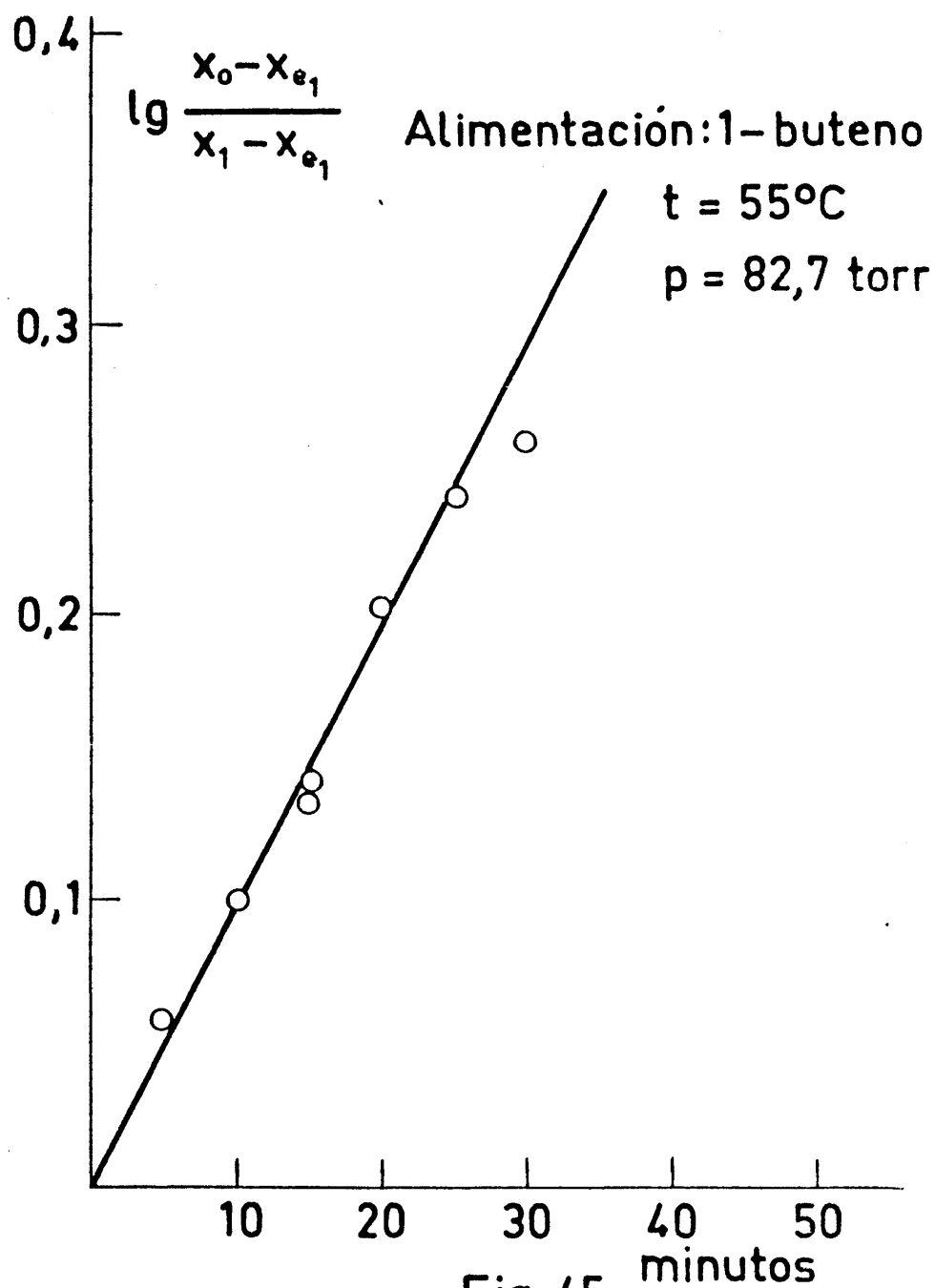


Fig. 45

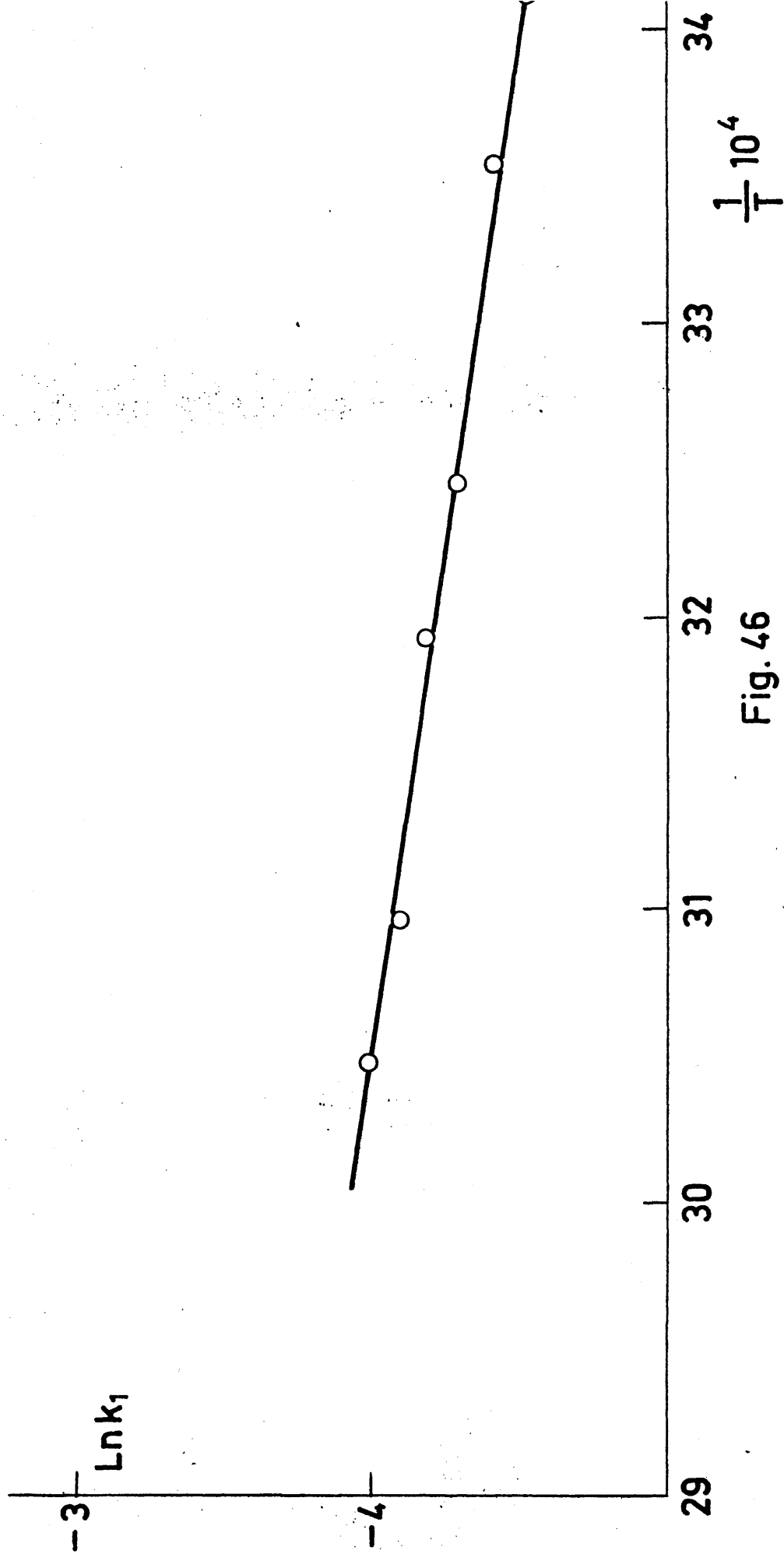
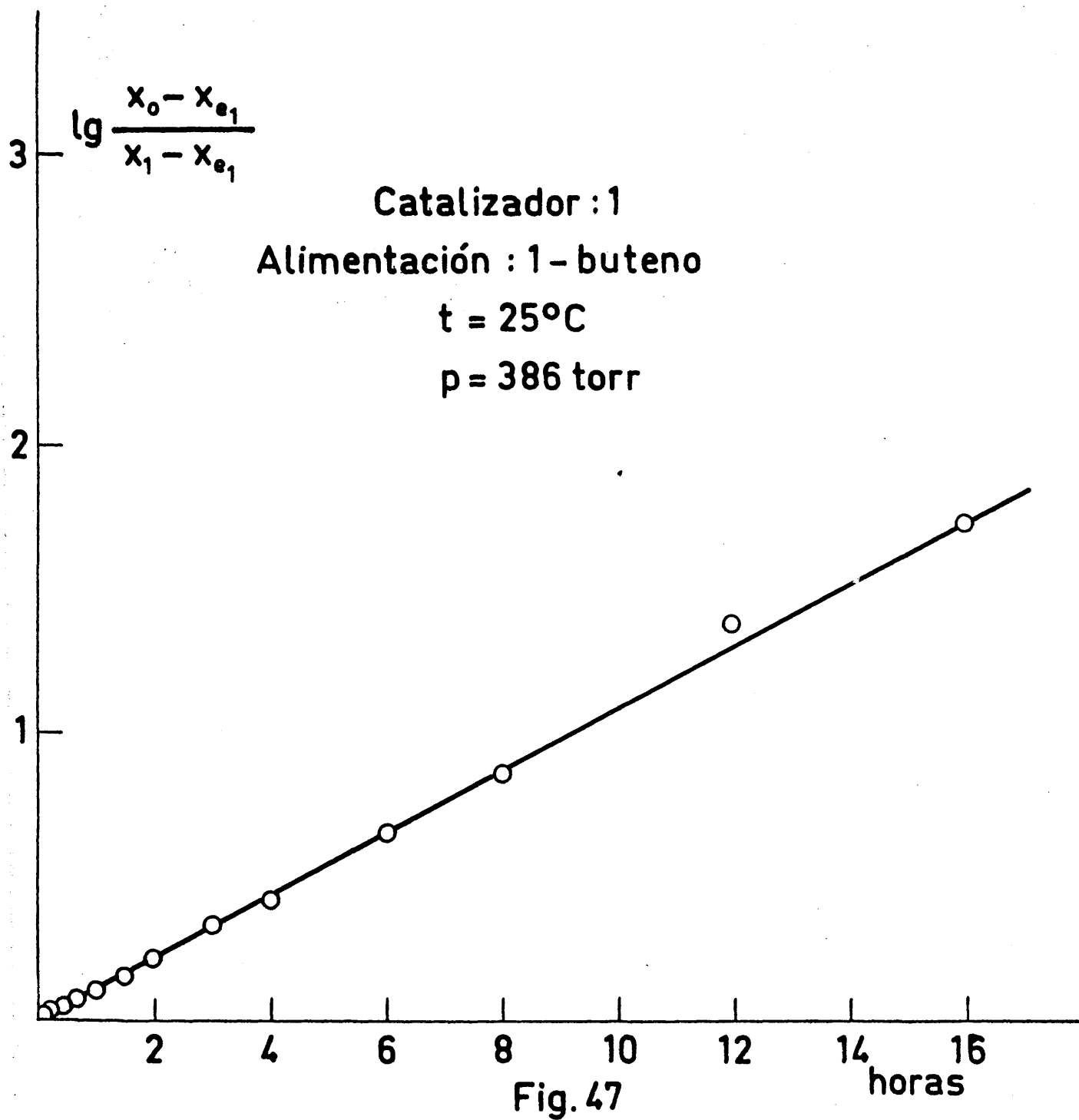
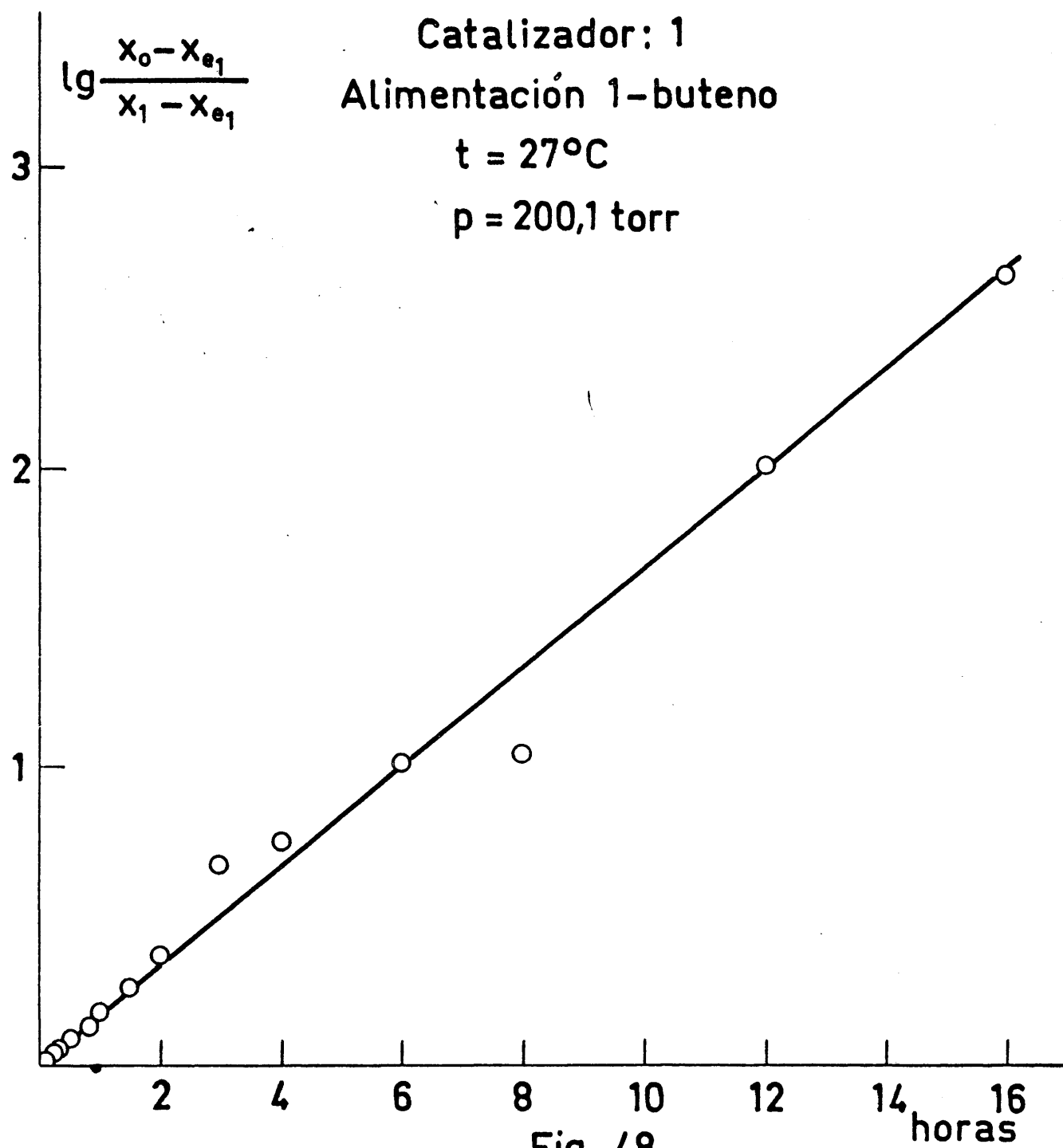


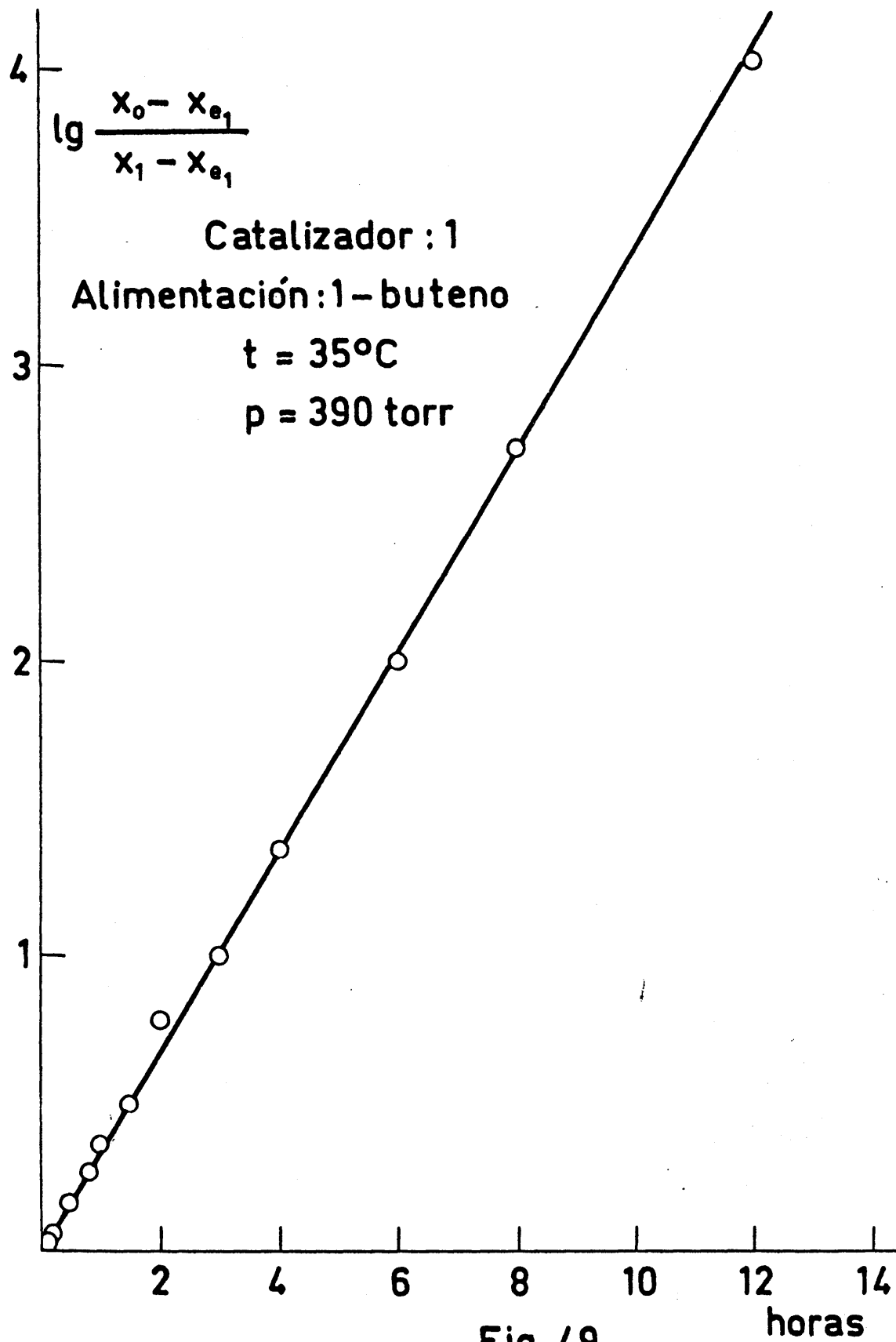
Fig. 46











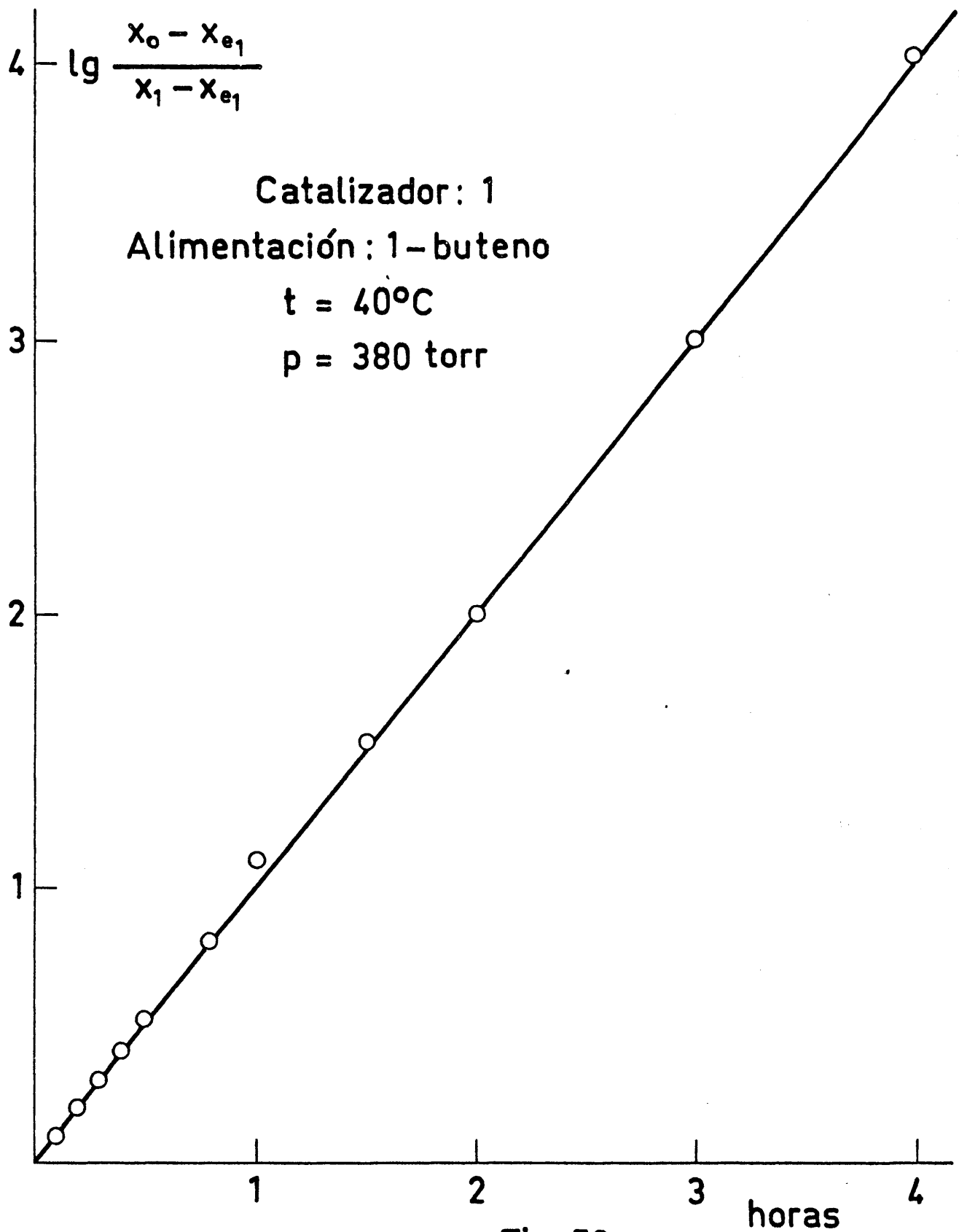
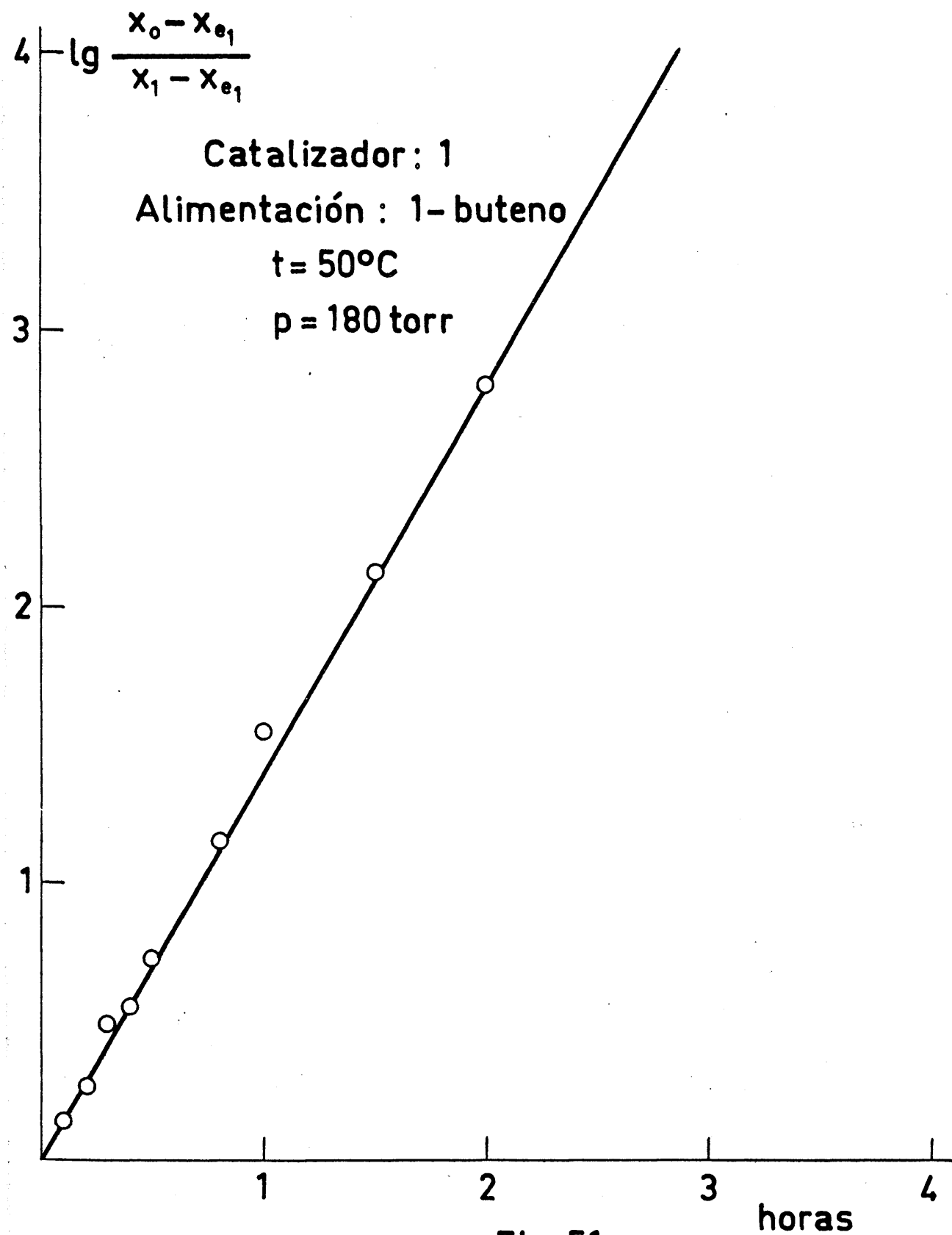
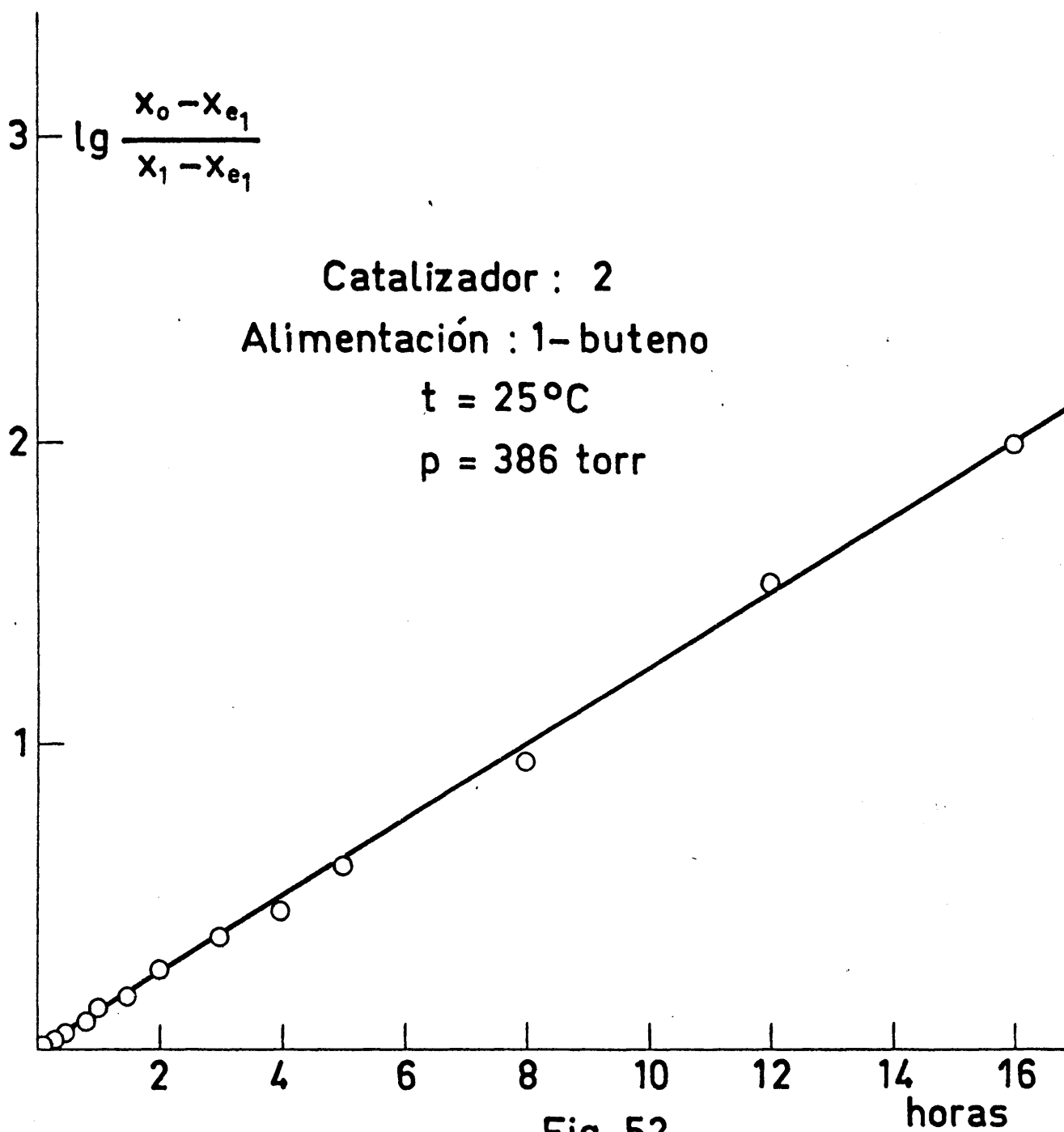
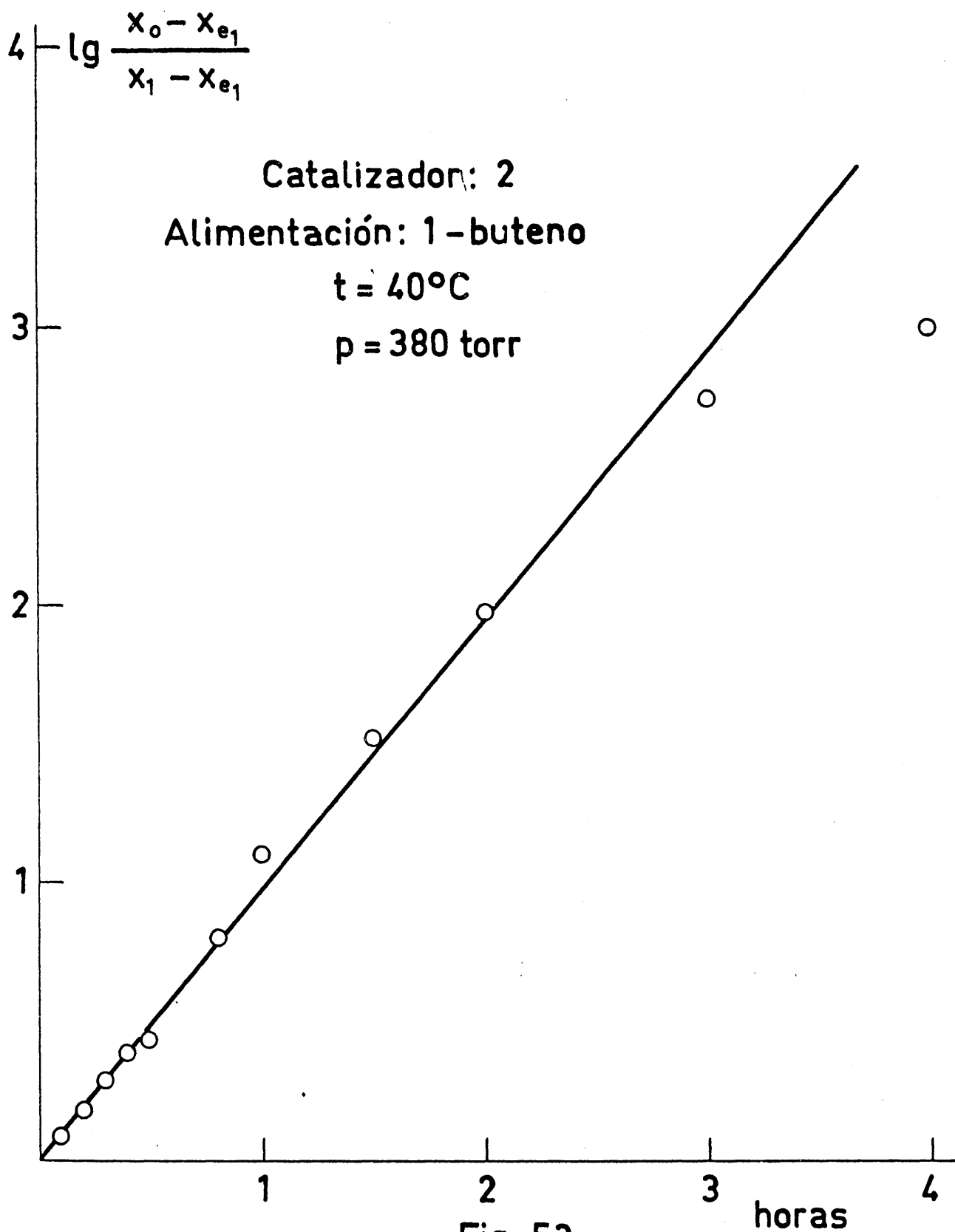


Fig. 50







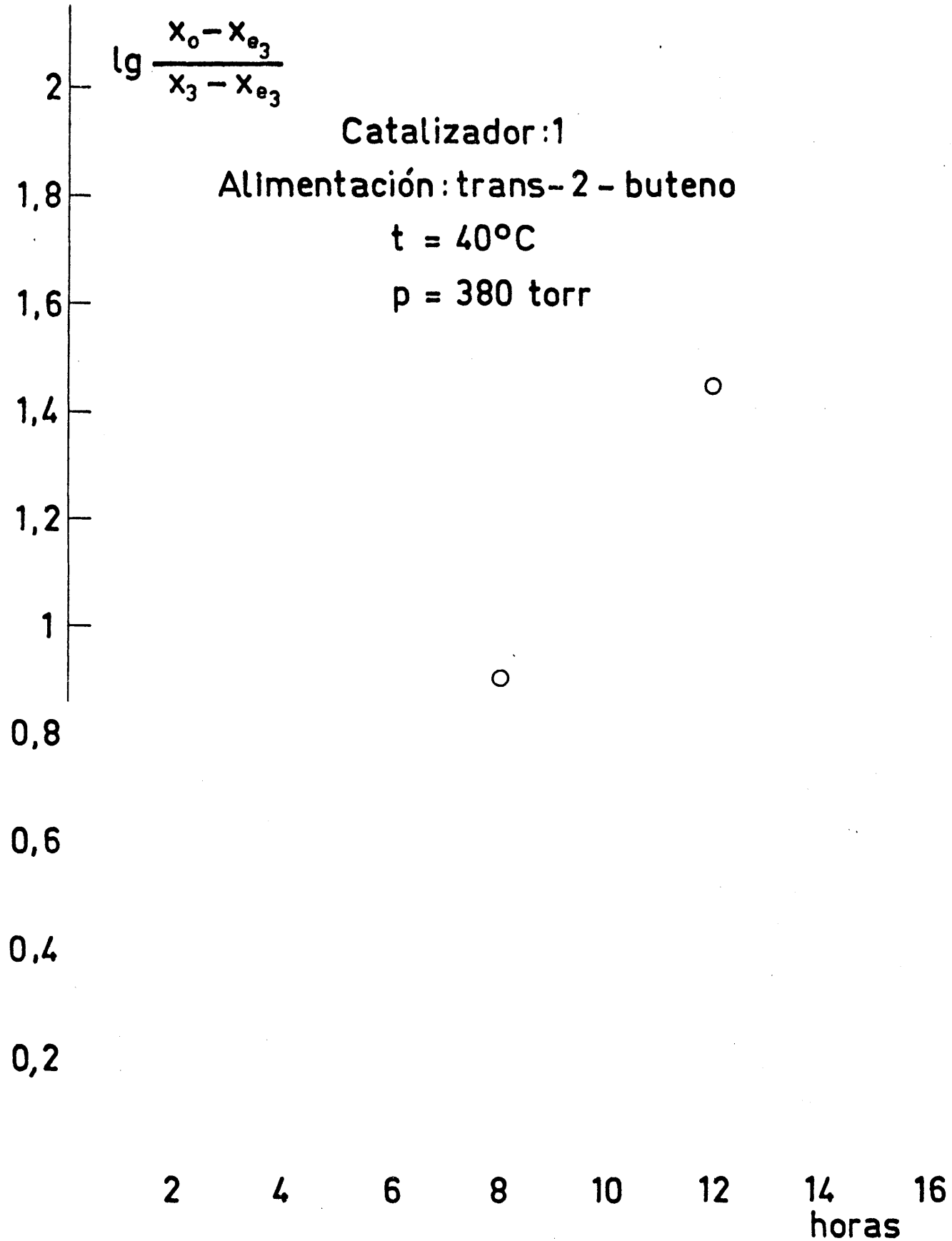
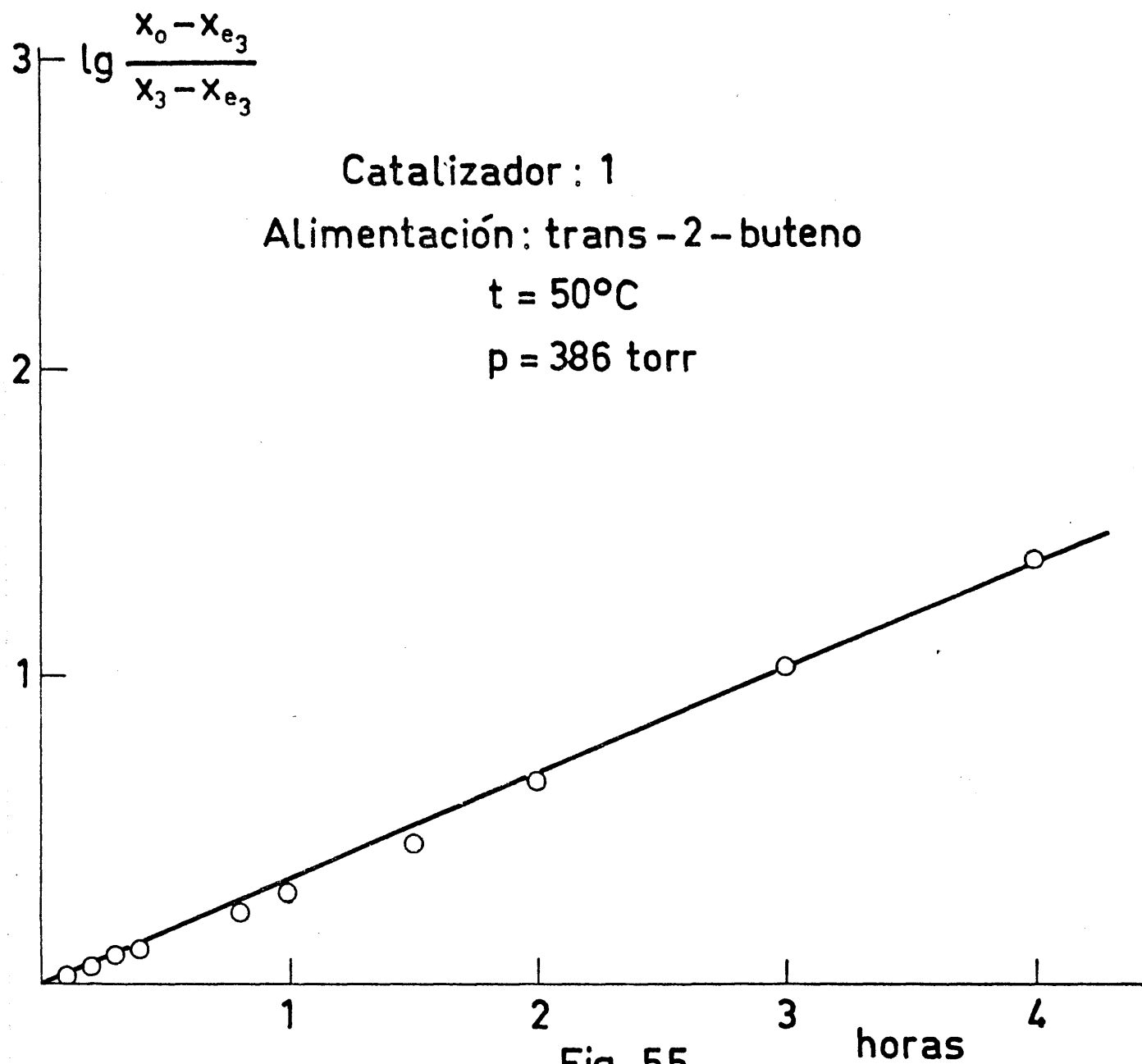


Fig. 54





Catalizador : 1

Alimentacion:trans-2-buteno

$t = 55^{\circ}\text{C}$

$p = 200 \text{ torr}$

$$3 \lg \frac{x_0 - x_{e_3}}{x_3 - x_{e_3}}$$

2

1

1

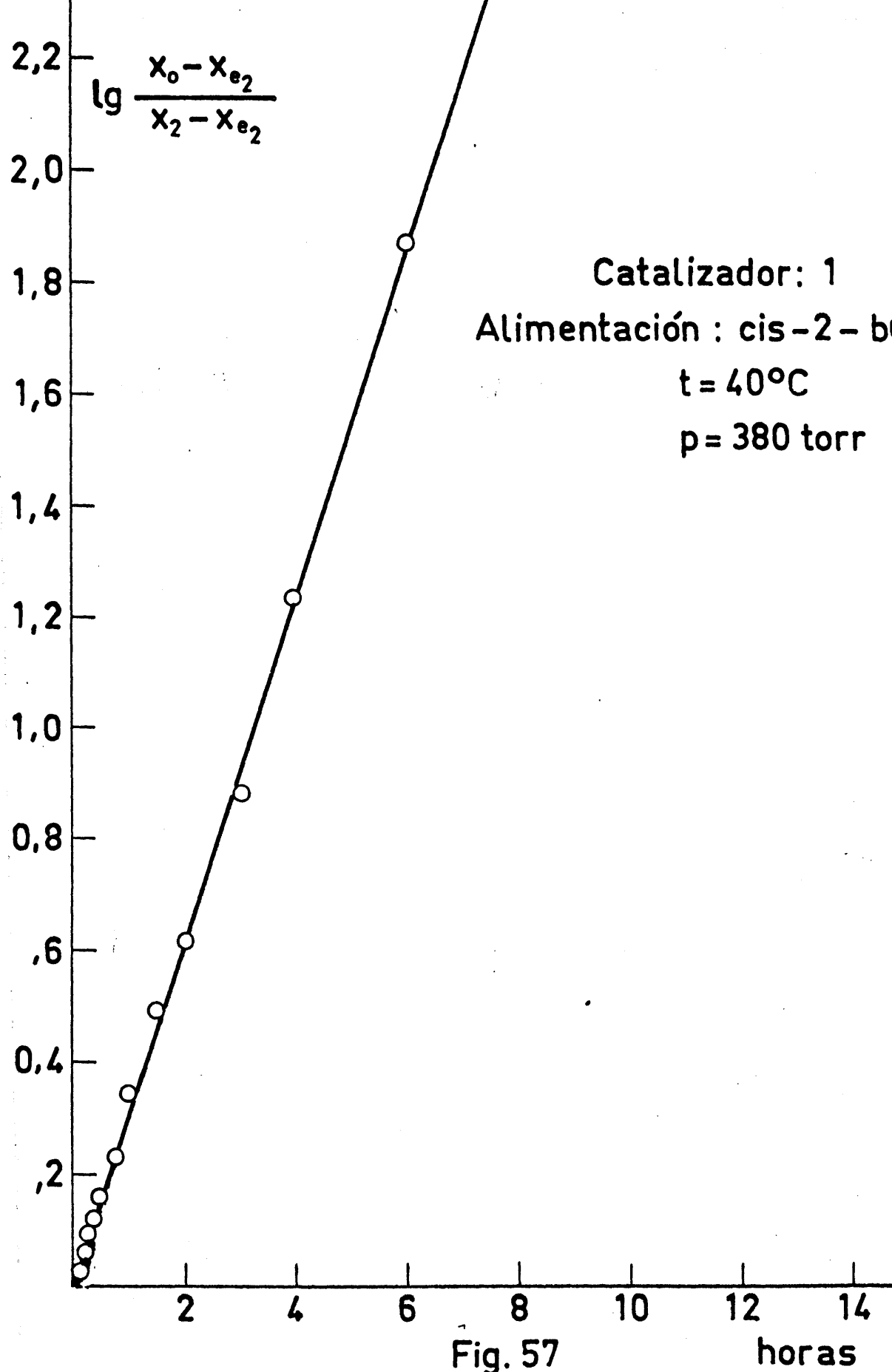
2

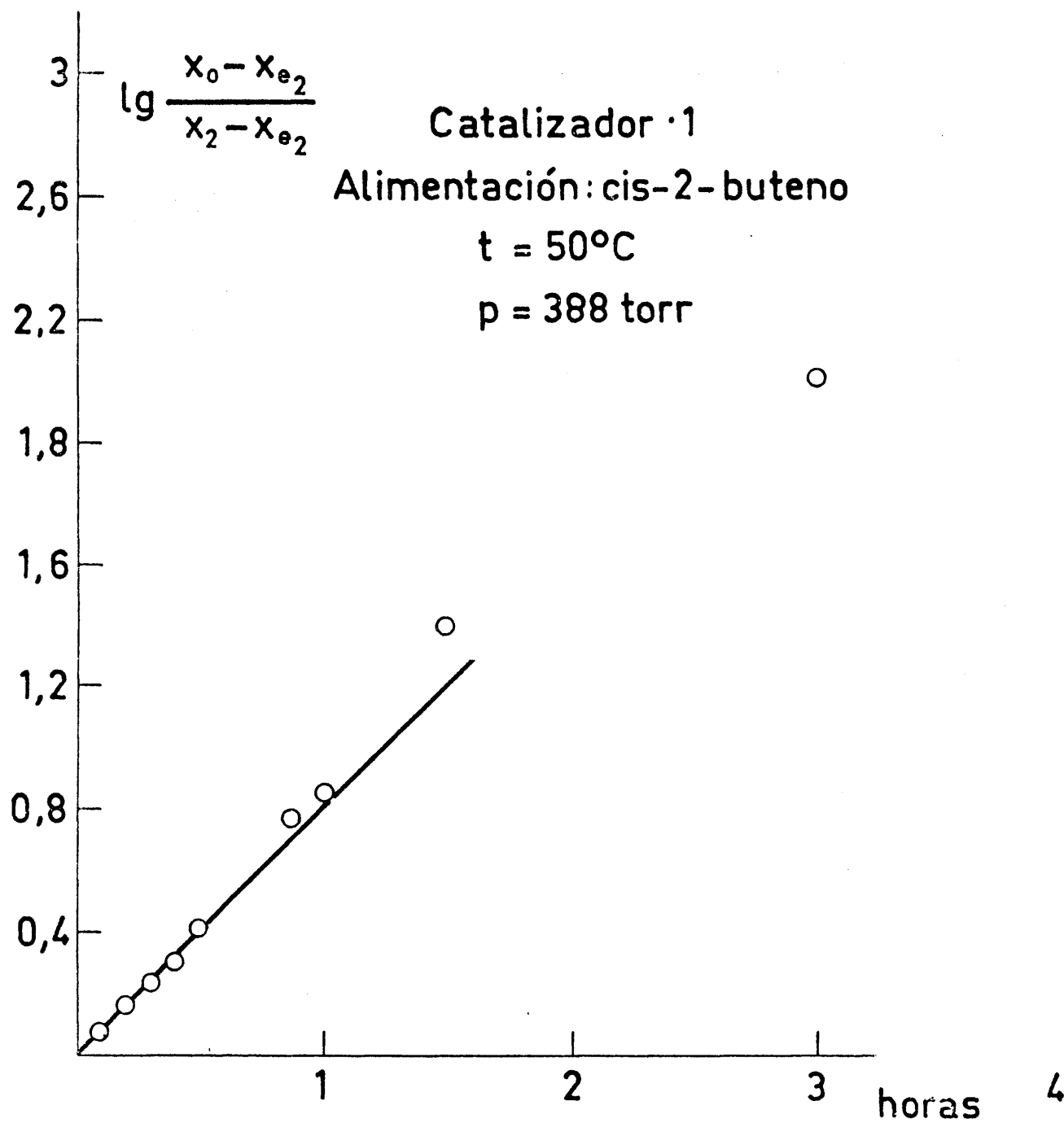
3

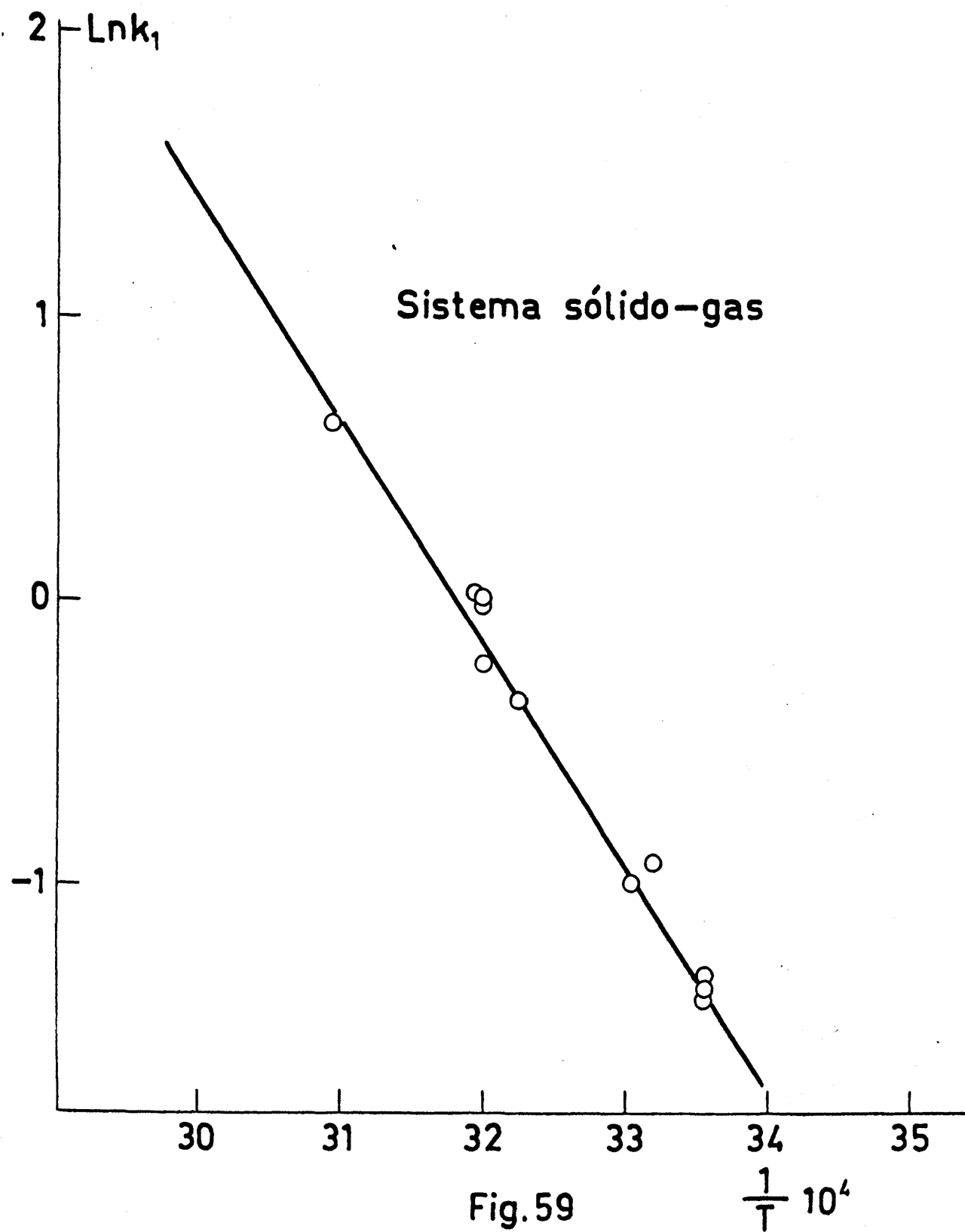
horas

4

Fig. 56







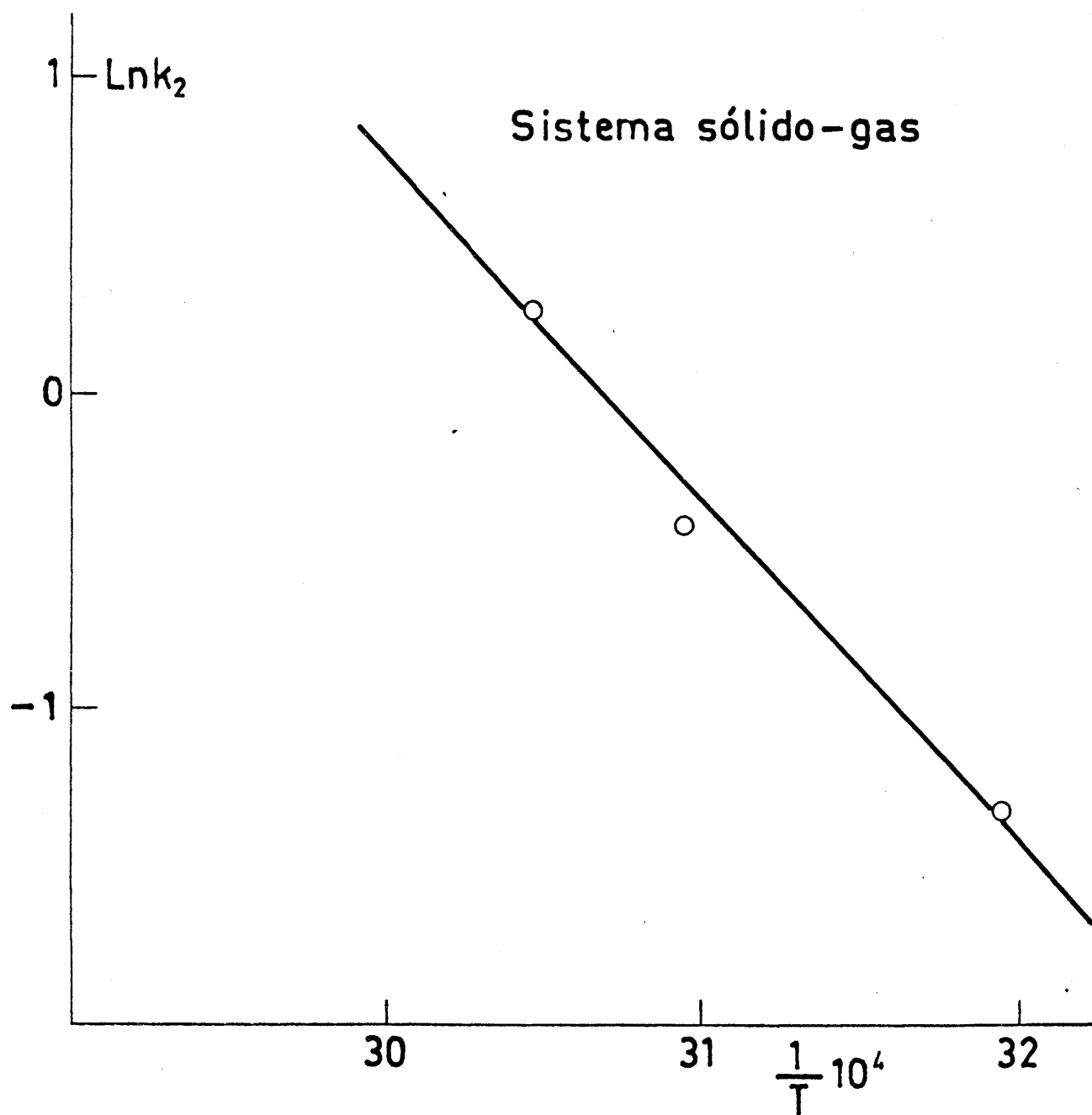


Fig. 60

Isomerización de trans-2-buteno catalizador en fase sólida

$$E = 21,676 \text{ cal/mol}$$

La integración, para cada temperatura, de la ecuación {12} según el método de Runge-Kuta realizada en el ordenador IBM 7070 del Centro de Cálculo del C.S.I.C. indica que para cada temperatura la ecuación se ajusta a los datos experimentales con un error menor del 1% para todo el intervalo de tiempo cubierto por los experimentos.

## T A B L A XXXIIIa

Alimentación 1-buteno

Sistema líquido-gas

 $t = 20^{\circ}\text{C}$  $P = 92 \text{ torr}$ 

Tiempo en minutos	$x_1 \%$	$\log \frac{x_0 - x_{e1}}{x_1 - x_{e1}}$	$\frac{x_2}{x_3}$
5	93,00	0,03222	0,550
10	86,60	0,04460	0,504
15	81,33	0,09272	0,494
20	78,00	0,11160	0,494
25	75,10	0,12905	0,383
30	70,00	0,16047	0,426
35	64,66	0,19673	0,332
40	63,27	0,20656	0,321
45	61,03	0,22298	0,384
50	56,31	0,25983	0,369
55	53,02	0,28758	0,333
60	52,01	0,29645	0,333
65	50,00	0,31471	0,304
70	48,50	0,32879	0,309
75	46,34	0,34986	0,308

## T A B L A XXXIII

Alimentación 1-buteno

Sistema líquido-gas

 $t = 25^{\circ}\text{C}$  $P = 90 \text{ torr}$ 

Tiempo en minutos	$X_1\%$	$\log \frac{X_0 - X_{e1}}{X_1 - X_{e1}}$	$\frac{X_2}{X_3}$
5	94,11	0,02735	0,351
10	88,62	0,54230	0,382
15	83,40	0,08171	0,334
20	78,53	0,10890	0,358
25	73,93	0,13735	0,359
30	69,64	0,16316	0,301
35	65,58	0,19061	0,294
40	62,15	0,21511	0,322
45	58,26	0,24477	0,347
50	54,92	0,27184	0,344
55	51,76	0,29907	0,344
60	48,81	0,32634	0,341
65	46,07	0,35315	0,388
70	43,42	0,38075	0,338
75	40,97	0,40807	0,337



## T A B L A XXXIV

Alimentación 1-buteno

Sistema líquido-gas

 $t = 35^{\circ}\text{C}$  $P = 90 \text{ torr}$ 

Tiempo en minutos	$X_1\%$	$\log \frac{X_0 - X_{e1}}{X_1 - X_{e1}}$	$\frac{X_2}{X_3}$
5	92,50	0,03503	0,500
10	86,50	0,06558	0,500
15	80,02	0,10072	0,665
20	73,92	0,13672	0,490
25	70,00	0,16167	0,499
30	65,51	0,19201	0,467
35	62,91	0,21059	0,399
40	60,02	0,23223	0,403

## T A B L A XXXV

Alimentación 1-buteno

Sistema líquido-gas

 $t = 40^{\circ}\text{C}$  $P = 383,7 \text{ torr}$ 

Tiempo en minutos	$x_1\%$	$\log \frac{x_0 - x_{e1}}{x_1 - x_{e1}}$	$\frac{x_2}{x_3}$
5	90,10	0,04689	0,542
10	84,56	0,07555	0,522
15	78,02	0,11227	0,569
20	70,85	0,15625	0,393
25	68,21	0,17377	0,442
30	64,39	0,20003	0,464
35	61,32	0,22272	0,412
40	58,11	0,24748	0,429
45	56,41	0,26126	0,419
50	54,15	0,28035	0,433

## T A B L A XXXVI

Alimentación 1-buteno

Sistema líquido-gas

 $t = 50^{\circ}\text{C}$  $P = 387,2 \text{ torr}$ 

Tiempo en minutos	$x_1\%$	$\log \frac{x_0 - x_{e1}}{x_1 - x_{e1}}$	$\frac{x_2}{x_3}$
5	87,91	0,05843	0,696
10	82,33	0,08814	0,572
15	76,17	0,12385	0,490
20	69,31	0,16732	0,521
25	61,37	0,22350	0,667
30	61,01	0,22634	0,526
35	56,01	0,26623	0,599
40	54,32	0,28058	0,515
45	53,02	0,29181	0,472
50	50,19	0,31765	0,560
55	44,11	0,37894	0,590

T A B L A   XXXVII

Alimentación 1-buteno

Sistema líquido-gas

$t = 50^{\circ}\text{C}$

$P = 82,7 \text{ torr}$

Tiempo en minutos	$X_1\%$	$\log \frac{X_0 - X_{e1}}{X_1 - X_{e1}}$	$\frac{X_2}{X_3}$
5	86,51	0,06595	0,420
10	80,01	0,10171	0,395
15	73,32	0,14176	0,466
20	64,36	0,20194	0,656
25	58,63	0,24551	0,598
30	54,31	0,28149	0,625

## T A B L A XXXVIII

Alimentación 1-buteno

Sistema sólido-gas

 $t = 25^{\circ}\text{C}$  $P = 386 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$x_1 \%$	$\log \frac{x_0 - x_{e1}}{x_1 - x_{e1}}$	$\frac{x_2}{x_3}$
0,1	96,36	0,01066	0,481
0,2	95,29	0,02160	0,479
0,3	93,06	0,03222	0,476
0,4	90,94	0,04258	0,466
0,5	88,76	0,05346	0,455
0,6	86,69	0,06408	0,432
0,7	84,95	0,07482	0,430
1	77,71	0,10687	0,400
1,5	68,63	0,16967	0,396
2	62,47	0,21245	0,366
3	47,64	0,33706	0,336
4	39,19	0,42813	0,333
6	24,64	0,65147	0,327
8	16,63	0,85224	0,312
12	10,17	1,38357	0,302
16	4,74	1,73480	0,299

## T A B L A XXXIX

Alimentación 1-buteno

Sistema sólido-gas

t = 27°C

P = 200,1 torr

Tiempo en horas	$X_1$ %	$\log \frac{X_0 - X_{e1}}{X_1 - X_{e1}}$	$\frac{X_2}{X_3}$
0,1	98,37	0,01703	0,480
0,2	91,74	0,03463	0,471
0,3	89,03	0,05192	0,470
0,4	85,69	0,06930	0,453
0,5	82,51	0,08636	0,453
0,8	73,54	0,13830	0,410
1	66,73	0,18241	0,409
1,5	56,15	0,26126	0,385
2	45,02	0,36324	0,374
3	22,82	0,69001	0,321
4	20,44	0,74531	0,302
6	11,27	1,06930	0,291
8	7,09	1,37475	0,302
12	3,83	2,06856	0,290
16	3,22	2,63729	0,299

## T A B L A XL

Alimentación 1-buteno

Sistema sólido-gas

 $t = 35^{\circ}\text{C}$  $P = 390 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$X_1 \%$	$\log \frac{X_0 - X_{e1}}{X_1 - X_{e1}}$	$\frac{X_2}{X_3}$
0,1	92,48	0,03503	0,450
0,2	85,98	0,06781	0,441
0,3	79,68	0,10209	0,440
0,4	73,75	0,13704	0,440
0,5	68,45	0,17085	0,398
0,8	53,94	0,27967	0,379
1	44,03	0,37365	0,365
1,5	32,54	0,51640	0,349
2	19,06	0,78111	0,337
3	10,67	1,01870	0,300
4	7,23	1,36097	0,299
6	3,88	2,03463	0,299
8	3,19	2,71012	0,299
12	3,16	4,67518	0,299
16			

## T A B L A XLI

Alimentación 1-buteno

Sistema sólido-gas

 $t = 40^{\circ}\text{C}$  $P = 380 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$X_1 \%$	$\log \frac{X_0 - X_{e1}}{X_1 - X_{e1}}$	$\frac{X_2}{X_3}$
0,1	80,27	0,10072	0,511
0,2	66,63	0,20112	0,499
0,3	52,26	0,30190	0,478
0,4	41,17	0,41246	0,454
0,5	33,28	0,52310	0,421
0,8	19,64	0,80482	0,409
1	12,16	1,10653	0,399
1,5	7,52	1,52917	0,398
2	5,63	2,00432	0,397
3	4,81	3,00775	0,394
4	4,72	4,12450	0,396



T A B L A XLII

Alimentación 1-buteno

Sistema sólido-gas

$t = 50^{\circ}\text{C}$

$P = 180 \text{ torr}$

Tiempo en horas	$X_1 \%$	$\log \frac{X_0 - X_{e1}}{X_1 - X_{e1}}$	$\frac{X_2}{X_3}$
0,1	73,39	0,14114	0,390
0,2	52,56	0,29645	0,375
0,3	34,84	0,49415	0,372
0,4	31,09	0,55060	0,371
0,5	21,74	0,73416	0,368
0,8	10,56	1,17173	0,360
1	6,77	1,55534	0,359
1,5	4,81	2,13194	0,358
2	4,25	2,80963	0,357

## T A B L A XLIII

Alimentación 1-buteno

Sistema sólido-gas

t = 25°C

P = 386 torr

Tiempo en horas	$x_1$ %	$\log \frac{x_0 - x_{e2}}{x_2 - x_{e2}}$	$\frac{x_2}{x_3}$
0,1	97,35	0,01199	0,500
0,2	94,59	0,02491	0,491
0,3	91,18	0,04139	0,472
0,4	90,38	0,04561	0,463
0,5	87,72	0,05881	0,450
0,8	80,45	0,09552	0,442
1	73,08	0,14114	0,440
1,5	67,28	0,17869	0,431
2	56,15	0,26126	0,902
3	45,01	0,36342	0,399
4	37,02	0,45500	0,371
5	27,30	0,59990	0,361
8	14,11	0,94101	0,321
12	5,91	1,52153	0,302
16	4,24	1,88897	0,300

## T A B L A XLIV

Alimentación 1-buteno

Sistema sólido-gas

 $t = 40^{\circ}\text{C}$  $P = 380 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$x_1 \%$	$\log \frac{x_0 - x_{e1}}{x_1 - x_{e1}}$	$\frac{x_2}{x_3}$
0,1	81,09	0,09587	0,541
0,2	67,32	0,18241	0,525
0,3	52,81	0,29688	0,501
0,4	42,01	0,40739	0,498
0,5	33,63	0,51786	0,443
0,8	19,81	0,80010	0,399
1	12,23	1,10278	0,398
1,5	7,63	1,51362	0,361
2	5,71	1,97905	0,359
3	4,88	2,74858	0,358
4	4,81	2,97905	0,358

## T A B L A XLV

Alimentación trans-2-buteno

Sistema sólido-gas

t = 40°C

P = 380 torr

Tiempo en horas	$x_2$ %	$\log \frac{x_0 - x_{e_3}}{x_3 - x_{e_3}}$	$\frac{x_2}{x_1}$
0,1	99,88	0,01173	2,612
0,2	98,49	0,02408	2,753
0,3	97,83	0,03503	3,037
0,4	96,65	0,05500	3,548
0,5	96,22	0,06029	3,654
0,8	93,67	0,11126	3,937
1	93,21	0,12057	4,211
1.5	90,69	0,17551	4,321
2	87,90	0,24576	4,749
3	84,47	0,35122	4,861
4	80,93	0,49624	5,017
6	78,02	0,66717	5,029
8	75,47	0,90580	5,147
12	73,00	1,44669	5,200
16	72,34	1,91471	5,201

## T A B L A XLVI

Alimentación trans-2-buteno

Sistema sólido-gas

t = 50°C

P = 386 torr

Tiempo en horas	X <sub>2</sub> %	$\log \frac{X_0 - X_{e2}}{X_2 - X_{e2}}$	$\frac{X_2}{X_1}$
0,1	98,12	0,02938	3,172
0,2	96,26	0,05994	3,711
0,3	94,54	0,09132	3,896
0,4	93,20	0,11694	4,621
0,5	92,48	0,14829	4,852
0,8	88,44	0,22272	5,171
1	81,85	0,29469	5,160
1,5	82,01	0,44932	5,210
2	78,24	0,65629	5,203
3	74,26	1,10992	5,171
4	72,42	1,38420	5,192

## T A B L A XLVII

Alimentación trans-2-buteno

Sistema sólido-gas

 $t = 55^{\circ}\text{C}$  $P = 200 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$X_2 \%$	$\log \frac{X_0 - X_{e2}}{X_2 - X_{e2}}$	$\frac{X_2}{X_1}$
0,1	96,30	0,05038	3,15
0,2	92,75	0,12483	3,71
0,3	90,63	0,16938	3,89
0,4	87,79	0,23274	4,56
0,5	85,65	0,29645	4,79
0,8	81,91	0,42456	5,02
1	79,22	0,54765	5,15
1,5	75,03	0,85685	5,19
2	74,76	1,18554	5,20
3	71,48	1,80665	5,23
4	71,12	2,39375	5,23

## T A B L A XLVIII

Alimentación cis-2-buteno

Sistema sólido-gas

 $t = 40^{\circ}\text{C}$  $P = 380 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$x_3 \%$	$\log \frac{x_0 - x_{e2}}{x_2 - x_{e2}}$	$\frac{x_3}{x_1}$
0,1	94,69	0,03141	8,211
0,2	89,35	0,06558	9,361
0,3	84,46	0,09934	11,340
0,4	81,79	0,11756	12,490
0,5	76,67	0,15927	13,225
0,8	68,24	0,23502	13,222
1	58,17	0,34713	13,138
1,5	48,55	0,49066	13,997
2	42,19	0,62097	14,331
3	33,91	0,88474	14,410
4	28,30	1,24674	14,511
6	25,01	1,87750	18,460
8	24,24	2,50100	19,880

## T A B L A XLIX

Alimentación cis-2-buteno

Sistema sólido-gas

 $t = 50^{\circ}\text{C}$  $P = 388 \text{ torr}$ 

Tiempo en horas	$X_3 \%$	$\log \frac{X_0 - X_{e2}}{X_2 - X_{e2}}$	$\frac{X_3}{X_1}$
0,1	86,93	0,08314	9,211
0,2	75,00	0,17609	10,111
0,3	68,83	0,26411	12,158
0,4	61,55	0,31218	13,140
0,5	53,29	0,42341	13,241
0,9	37,74	0,76975	13,930
1	36,79	0,85770	13,979
1,5	27,47	1,48202	15,111
2	25,85	2,07591	14,448
3	25,16	2,06405	14,592
4	25,06	3,12189	14,843



T A B L A L

Alimentación 1-buteno Sistema líquido-gas

$1/T \text{ } ^\circ K^{-1}$	0,003411	0,003353	0,003245	0,003193	0,003094	0,003047
$k_1 \text{ min}^{-1}$	0,0108	0,0122	0,0138	0,0150	0,0167	0,0204
$\ln k_1$	-4,53	-4,41	-4,28	-4,20	-4,09	-3,89

# T A B L A L I

Alimentación 1-buteno				Sistema sólido-gas			
Catalizador	1	1	1	1	2	2	2
$1/T \text{ } ^\circ K^{-1}$	0,003411	0,003331	0,003245	0,003193	0,003094	0,003353	0,003309
$k_1 \text{ hr}^{-1}$	0,245	0,398	0,782	0,909	1,830	0,271	0,363
$\ln k_1$	-1,405	-0,920	-0,345	-0,095	0,603	-1,310	-0,225

T A B L A LII

Alimentación trans-2-buteno		Sistema sólido-gas	
Catalizador	1	1	1
$1/T \text{ } ^\circ K^{-1}$	0,003193	0,003094	0,003047
$k_2 \text{ hr}^{-1}$	0,269	0,657	1,300
$\ln k_2$	-1,311	-0,420	0,265

### III. DISCUSION DE RESULTADOS

En este capítulo se exponen las consideraciones derivadas de un estudio de los resultados obtenidos en este trabajo.

Dado que se trata de dos sistemas diferentes, se discuten por separado los resultados propios de cada uno. Sin embargo, como el propósito de este trabajo ha sido el estudio comparativo de la acción catalítica en ambos sistemas, se expone en un tercer apartado una Discusión conjunta de lo obtenido.

#### III.1. Sistema líquido-gas

##### a) Estudio espectroscópico.

En los espectros de las disoluciones acuosas de cloruro de paladio (II) acidulados por ácido perclórico se observa una variación de la longitud de onda correspondiente a los máximos de absorción, así como de la intensidad de dichos máximos, dependiendo de la relación  $\text{Cl}^-/\text{Pd}^{++}$ , para valores de ésta comprendidos entre 0 y 500. El fenómeno se explica por la existencia de varios acuo-cloro-complejos, que en número

de cinco tienen todos ellos el mismo número de coordinación y la misma estructura plano-cuadrada diferenciándose en el número de cloros que coordina el catión paladio, completándose el número de coordinación con moléculas de agua (34, 35, 36, 37). En relación con el presente trabajo, tiene especial importancia el espectro de la disolución acuosa de una relación cloro-paladio=2, por ser ésta la relación en que se encuentran, cloruro y paladio, en las disoluciones empleadas en este trabajo, con los disolventes de agua y diglima. Los espectros de ambas soluciones son muy semejantes. En este trabajo, en el caso de la disolución acuosa se ha apreciado la existencia de dos máximos de absorción para las longitudes de onda de 213 y 416 nm, que en las disoluciones de cloruro de paladio en diglima se encuentran desplazados a 240 y 440 nm. Los resultados para el agua concuerdan con los publicados en las citas anteriormente expuestas. Los resultados anteriores son concordantes con el hecho de que la diglima, al coordinarse por los oxígenos de su molécula, debe comportarse como un ligando de naturaleza semejante al agua, pero de carácter más débil lo que explica que dichas bandas aparezcan a longitudes de onda más largas.

Sobre las consideraciones anteriores se postula como disposición inicial del complejo diglima-cloro-paladio

una estructura semejante a la de los acuo-cloro-complejos, plano-cuadrada y con número de coordinación cuatro, admitida generalmente.

En el complejo postulado, las posiciones de coordinación ocupadas por los ligandos están dirigidas sobre los ejes  $x$  e  $y$ , estando el orbital no ocupado,  $d_{x^2 - y^2}$ , dirigido en la dirección de los ligandos y el orbital  $d_z^2$  ocupado por dos electrones. Siguiendo las ideas ya mencionadas por Orgel (38), la aproximación de un quinto ligando debe ocurrir en la dirección del eje  $z$ . Así, puede admitirse la posibilidad de formación de un enlace de tipo sigma entre el orbital  $\pi$  del 1-buteno y la combinación lineal de los orbitales  $5s$  y  $5p_z$ .

Este enlace es común para los complejos formados por 1 y 2-buteno, explicándose así la existencia de un mismo espectro para todos los casos.

Igualmente, el aumento de la intensidad de absorción, ya indicada en II.4.1.1., sin que se aprecien modificaciones en la forma del espectro de la disolución de cloruro de paladio, favorece la hipótesis del quinto ligando,

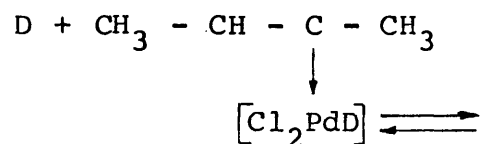
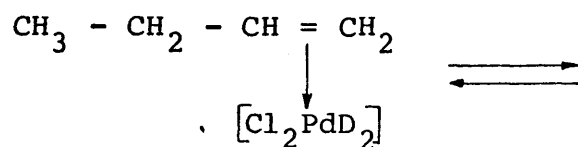
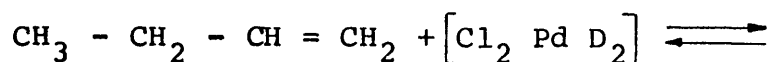
ya que la incorporación de éste al complejo plano-cuadrado ocasionaría la disminución de la simetría del mismo, por desplazamiento del catión paladio fuera del plano x, y.

La existencia del quinto ligando para complejos de cationes de configuración  $d^8$  ha sido extendida por Jorgensen y demostrada por Nyholm para complejos de Ni (II) y por J. Bjerrum para el Cu (III).<sup>39</sup>.

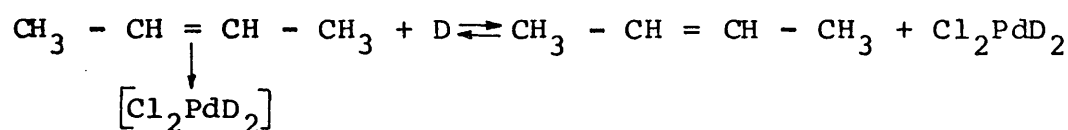
En el complejo pentacoordinado se debilitan las uniones entre el catión central y los ligandos coplanares, efecto que hace posible la substitución de una diglima por el buteno, a través de un enlace tipo carbeno. En este estado, la olefina se encuentra fuertemente coordinada al átomo central. La aparición de una nueva banda a 310 nm podría ser debida a este complejo. La concentración de carbeno ha de ser muy baja debido a su alto contenido energético, como era de esperar, desde el punto de vista catalítico, para el complejo intermedio de la reacción.

#### b) Mecanismo de la reacción.

Los razonamientos anteriores permiten postular el siguiente mecanismo de reacción del 1-buteno:



Complejo carbenoide



Siendo  $\text{Cl}_2 \text{ PdD}_2$  el complejo formado por el  $\text{Pd Cl}_2$  y la diglima.

La estabilización del espectro del sistema catalítico, y el hecho experimental de que la reacción de isomerización de cis- 2 - buteno y de trans- 2 - buteno sea tan lenta que prácticamente la conversión es inapreciable, impidiendo realizar cálculos cinéticos., sugieren que, en el mecanismo propuesto, el paso controlante es formación del complejo intermedio carbeno. De ahí que la velocidad de reacción pueda



expresarse por la ecuación

$$\frac{d C_{A_c}}{dt} = K_1 \cdot C_{A_c} - K_2 C_c \quad \{13\}$$

Donde  $A_c$  representa el complejo inicial de 1-buteno siendo, por tanto,  $C_{A_c}$  su concentración;  $C_c$  representa la concentración de carbeno, que puede considerarse constante por ser la concentración del complejo intermedio activado.

De las consideraciones anteriores se desprende que cada uno de los butenos en la fase gas está en equilibrio con su complejo en la fase líquida. Si por  $x_1$  representamos la fracción molar de 1-buteno en la fase gaseosa y por  $P_T$  a la presión total puede escribirse:

$$C_{Ac} = K_1 \cdot P_T x_1 \quad \{14\}$$

De donde:

$$\frac{d C_{Ac}}{dt} = K_1 \cdot P_T \frac{dx_1}{dt} \quad \{15\}$$

Substituyendo {14} y {15} en {13} se obtiene como expresión de la ecuación cinética:

$$-\frac{dx_1}{dt} = \frac{1}{K_c \cdot P_t} (k_1 \cdot K_1 \cdot P_T x_1 - K_2 \cdot C_c) \quad \{16\}$$

Para tiempo infinito se cumple:

$$k_1 \cdot K_1 \cdot P_T x_e = k_2 \cdot C_c$$

siendo  $x_e$  la concentración de 1-buteno en el equilibrio, en la fase gas, que substituida en {16} da como expresión final en función del porcentaje de reaccionante en la fase gaseosa:

$$-\frac{dx_1}{dt} = k_1 (x - x_e) \quad \{10\}$$

cuya forma integrada entre  $T = 0$  y  $T = t$  expresada como función logarítmica decimal es:

$$\log \frac{x_0 - x_e}{x - x_e} = K_1 t \cdot \log e. \quad \{12\}$$

Esta ecuación es la empleada en el apartado II.4.3. para el ajuste a los resultados experimentales. Allí se vio

que reproduce satisfactoriamente los resultados.

#### c) Desactivación del catalizador.

A lo largo de los experimentos cinéticos realizados en fase líquida, se observa la desactivación con el tiempo de la disolución catalítica. Este fenómeno observado anteriormente por Cramer (40), en la reacción de isomerización 1-butenos por un catalizador de Rh (II), ha sido explicado generalmente en función de la paulatina precipitación de metal. Por otra parte, la tendencia a la formación de polímeros complejos parte de las disoluciones de paladio (41) explicaría la desactivación de la disolución catalítica por el hecho de encontrarse el complejo protegido de los ataques del reaccionante merced a las cadenas poliméricas que dificultaron la aproximación de ambos.

#### d) Estereoselectividad

La estereoselectividad es un fenómeno que se observa tanto en la isomerización de butenos en el sistema líquido-gas, como en el sistema sólido-gas. Por disponer de mayor cantidad de datos experimentales referentes al sistema sólido-gas se discutirá dicho fenómeno en el correspondiente apartado III.2.c.

a) Estudios espectroscópicos.

La observación de los espectros de 1-buteno, trans-2-buteno y cis-2-buteno adsorbidos sobre la placa catalítica, Fig. 18, permite suponer la existencia del mismo tipo de enlaces entre la superficie catalítica y cada uno de los butenos adsorbidos. En efecto, la semejanza de los espectros en su forma, y el hecho de presentar todos ellos el mismo número de máximos en posiciones semejantes inducen a pensar en un mismo tipo de interacciones, explicándose el desplazamiento de las bandas de absorción de luz hacia la zona de mayores longitudes de onda en el caso del 1-buteno, 252 y 275 nm, respecto al cis y el trans-2-buteno, 248 y 268 nm, por la distinta colocación de los butenos sobre la superficie y no a la variación en la naturaleza del enlace.

Un estudio de difracción de rayos x sobre el polvo de catalizador, realizado por el método de Debye-Scherrer, utilizando un difractómetro Philips P. W. 1051 indican que no hay variación en la estructura de la sílice amorfa por el hecho de la impregnación. La ausencia de ordenaciones preferentes permite suponer que el cloruro de paladio se halla sobre la sílice sin formar ordenaciones cristalinas,

y por tanto conserva sus posibilidades de coordinación.

b) Mecanismo de la reacción.

Estas consideraciones, y el hecho experimental, mostrado en este trabajo, de la instantánea formación de los complejos de buteno adsorbidos sobre la superficie, permiten postular para la catálisis en el sistema sólido-gas un mecanismo semejante al establecido para el sistema líquido-gas. En él, el paso controlante de la velocidad de reacción es la conversión del complejo formado por el buteno adsorbido sobre la superficie a un compuesto intermedio responsable de la banda a 268 nm.

Prescindimos de exponer aquí, por ser análogas a las del sistema líquido gas, las consideraciones cinéticas que conducen a una ecuación del tipo

$$\log \frac{x_o - x_e}{x - x_e} = k_1 t \log e$$

teniendo los términos igual significación que en el caso líquido-gas.

En el apartado II.4.3, se ha ajustado esta ecuación a

los resultados experimentales de isomerización de los tres butenos. Como se ha visto, la ecuación reproduce satisfactoriamente los datos experimentales, justificando así el mecanismo y paso determinante.

c) Estereoselectividad.

Como se deduce de la observación de la relación entre los productos, que para cada experimento se detalla en las tablas correspondientes al apartado de "Cálculos Cinéticos", la isomerización de butenos en el sistema sólido-gas presenta estereoselectividad. Se observa una tendencia a la formación del isómero cis, respecto al trans, mayor que la que debiera esperarse a base de consideraciones termodinámicas, e igualmente a la producción de 1-buteno, a partir de cualquiera de los isómeros cis o trans como reactantes.

La relación entre las fracciones molares en la fase gas de los isómeros cis/trans o 1-buteno/2-buteno disminuyen desde un valor máximo hasta un valor cercano al de equilibrio, como era de esperar.

La estereoselectividad que supone la preferente formación de uno de los isómeros con respecto al otro, en con-

tra de lo que cabría esperar de consideraciones termodinámicas globales, ha sido ampliamente estudiada en catálisis ácida, donde se observa una estrecha dependencia entre la relación de productos y la naturaleza y el radio de poro del catalizador empleado (42), (43). Las explicaciones dadas a este hecho se basan según unos autores (44), para el caso de reacción de 1-buteno, en la mayor estabilidad del isómero cis adsorbido.

Sin embargo, los resultados aportados por (44) (45) (46) (47) y (48) indican una dependencia estrecha entre la geometría de la superficie y la relación cis/trans que varía mucho de unos a otros autores en un intervalo comprendido entre 0,5 y 1 y dependiendo del soporte y del metal empleado.

En la catálisis ácida parece evidente la necesidad de intercambio de hidrógeno entre el catalizador y la olefina adsorbida, llegándose a postular la necesidad del paso al isómero cis previo a la obtención del isómero trans.

Los experimentos que se incluyen en el presente trabajo, al haberse obtenido valores de la relación cis/

trans cercanos al equilibrio y el hecho de que a la isomerización del trans-2-buteno a cis-2-buteno y a 1-buteno transcurra con una preferente formación del isómero 1-buteno con respecto a cis-2-buteno parece indicar que el paso de trans-2-buteno a cis-2-buteno no se hace a través del cis-2-buteno adsorbido y favorece la hipótesis de un mecanismo de reacción que transcurra a través de un solo intermediario que reorganiza su estructura para dar las especies adsorbidas. Este intermediario puede tener dos formas lábiles, cis y trans, de tal modo que ambas pueden originar 1-buteno, y cada una de ellas, por separado, el isómero 2-buteno correspondiente.

### III.3. Discusión conjunta.

Este trabajo, como ya se expuso en la INTRODUCCIÓN, fue planteado como un estudio de la posible relación entre la acción catalítica de un mismo catalizador en dos fases diferentes, sólida y líquida.

Conviene por ello, finalizar la Discusión de los resultados con un planteamiento de la situación actual del problema.

De los resultados expuestos en esta Memoria y discutidos por separado para cada sistema, se determinan cinco puntos como base para establecer una discusión con



junta de ambos sistemas:

1. Las energías de activación son muy diferentes.
2. Los espectros atribuibles a los compuestos intermedios son también diferentes.
3. En ambos casos se detecta estereoselectividad, respecto a los datos termodinámicos del equilibrio global de isomerización.
4. Las velocidades específicas de reacción son similares para ambos sistemas catalíticos.
5. Hay fenómenos en el sistema líquido-gas (no reacción de los dos butenos, equilibrio diferente del termodinámico) que no tienen correspondencia en tal sistema sólido-gas.

#### 1. Energías de activación

La energía de activación para la isomerización del 1-buteno es 3 Kcal/mol para el sistema líquido-gas y 16 Kcal/mol para el sólido-gas. La diferencia es demasiado grande para que sea atribuible a errores experimentales. Ello implica, consecuentemente, que el complejo intermedio que actúa en ambos mecanismos tiene diferente energía.

De aquí que deba concluirse que la acción catalítica

ca transcurre en ambos casos vía diferentes compuestos intermedios.

Esto es una conclusión importante del estudio. En este caso está basada en consideraciones cinéticas. Más adelante veremos que los espectros obtenidos apoyan esta conclusión.

Cabe anticiparse aquí a posibles objeciones: Una energía de activación tan baja como 3 Kcal/mol pudiera ser fácilmente atribuible a un fenómeno físico. En este caso, se trataría de que el transporte de moléculas desde la fase gas a la solución, por difusión, fuese lo suficientemente lento como para controlar la velocidad global de isomerización.

Sin embargo esto no se ajusta a los datos observados con los espectros: La intensidad de los picos atribuidos a las formas disueltas de los butenos se forma rápidamente y permanece invariable con la reacción. Se ha descartado por ello esa posible interpretación de tan baja energía de activación.

## 2. Espectros

El análisis espectroscópico de ambos sistemas ha proporcionado una misma banda principal, a 240 nm, y una

secundaria a diferentes longitudes de onda para cada sistema: 310 nm en el caso del líquido y 268 nm en el sólido.

La banda a 240 nm debe ser atribuida a la interacción Cl-Pd, típica del catalizador, como se ha demostrado en este trabajo.

La banda secundaria corresponderá al compuesto derivado de la interacción buteno-catalizador.

Ese compuesto será el que nosotros denominamos intermedio de la reacción, distinto para cada sistema. Desconocemos la identidad de tales compuestos, y determinada a partir de nuestros datos sería una ardua tarea para un espectroscopista, pero podemos determinar la energía que les corresponde a partir de la longitud de onda de absorción:

Dado que  $\Delta E = h\nu$ , siendo E la diferencia entre los niveles electrónicos, la energía correspondiente a cada mol de la sustancia será:

para  $\lambda = 268 \text{ nm}$ , en el sistema sólido-gas

$$\Delta E = \frac{6,63 \times 10^{-27} \text{ ergios} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{268 \times 10^{-7} \text{ cm}} \times 6,02 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}$$

$$\times 0,24 \times 10^{-10} \text{ Kcal/ergio} = 105 \text{ Kcal/mol}$$

de igual modo, para 310 nm, en el sistema líquido-gas

$$E = 91 \text{ Kcal/mol}$$

La diferencia relativa entre las energías de ambos compuestos intermedios es, por tanto, a partir de datos espectroscópicos:

$$105 - 91 = 14 \text{ Kcal/mol}$$

De acuerdo con el diagrama energético de las reacciones, ésta debería ser la diferencia entre las energías de activación de dos mecanismos diferentes a partir de un mismo reactante.

A partir de datos cinéticos, la diferencia es

$$16,6 - 3 = 13,6 \text{ Kcal/mol}$$

La concordancia, como se ve, es grande. La diferencia entre ambos resultados es menor, desde luego, que el margen de errores experimentales.

Estos resultados del estudio espectroscópico pueden ser considerados, así, como concluyentes, por si mismos, de que hay dos tipos diferentes de intermediario, al dar dos bandas; y, además, por la concordancia con los datos energéticos de los resultados cinéticos, apoyan por

una nueva vertiente la tesis de los dos mecanismos.

### 3. Estereoselectividad

En ambos sistemas se detecta una selectividad 1-Be/cis-2Be/t-2Be mayor que la que cabe esperar a partir de los datos termodinámicos del equilibrio global.

Para cada sistema se ha discutido este fenómeno, con más detalle en el sólido-gas por disponer allí de más datos. En ambos casos, se apunta la necesidad de un único compuesto intermedio para las tres reacciones de isomerización entre los butenos.

El compuesto intermedio, diferente para cada sistema, según se ha dicho antes, puede tener dos formas lábiles, cis y trans, cada una de las cuales originará el específico 2-buteno, y ambas el 1-buteno. Estas dos formas tendrían, de cualquier modo, una energía igual, que explicaría el hecho de obtener una misma banda secundaria para la reacción de cada uno de los butenos.

### 4. Velocidad de reacción

El hecho de que, para ambos sistemas, las velocidades específicas de la reacción sean del mismo orden, constituye, indudablemente, un apoyo para refutar, Tabla LIII

T A B L A LIII

Constantes específicas de velocidad de reacción

$$k_1, \frac{1}{\text{min} \cdot \text{g (Pd)}}$$

$1/T \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	0,003411	0,003350	0,003245	0,003195	0,003094
Sistema líquido-gas $k_1$	22,08	24,95	28,22	30,67	34,15
Sistema sólido-gas $k_1$	8,13	13,21	25,96	30,18	60,75

la posibilidad de control por difusión en el sistema líquido-gas.

Cabe preguntarse, sin embargo, como explicar esta analogía de órdenes de magnitud con compuestos intermedios diferentes. En un riguroso criterio cinético, sin embargo, no se excluyen ambos conceptos. Aun cuando el compuesto intermedio sea diferente, por tratarse de la misma especie catalítica, se puede esperar la misma velocidad específica de reacción por la existencia de un efecto de compensación entre la energía de activación y el factor de frecuencia, para ambos sistemas. Una mayor energía de activación en el sistema sólido se vería compensada por una mayor probabilidad de contactos reactante-catalizador, derivada de la dispersión superficial.

##### 5. Fenómenos anómalos en el sistema líquido-gas

Tales fenómenos, que no tienen lugar en la fase heterogénea, constituyen, en parte, la base de los interrogantes que la situación final de este trabajo plantea.

Parece evidente que uno de esos fenómenos, el equilibrio diferente al termodinámico, debe ser atribuido a la degeneración del catalizador. Caben dos posibilidades de explicación de este hecho: Una ha sido la expuesta ya en el apartado III.1., de la polimerización del catalizador.

La otra, por la que nos inclinamos, considera una reacción de reducción del mismo. Como fruto de las sucesivas extracciones de muestra para análisis, se introduce en el sistema el suficiente vapor de agua atmosférico para que el catalizador quede reducido a paladio metálico. Tras de un tiempo medio de experimentación de 30 minutos, (menor para temperaturas altas), el catalizador queda inactivo.

Así se nota que los cálculos cinéticos dejan de ajustarse a los resultados experimentales para tiempos superiores a 30 minutos; o menos, para las temperaturas más altas.

La descomposición del catalizador se comprueba por la degeneración del espectro, mencionada en el apartado II.4.1.1.

El hecho de que los dos butenos no reaccionen es más difícilmente explicable. Debe tratarse, indudablemente, de que su velocidad de reacción es tan pequeña que no es detectable antes de que degenere el catalizador.

La afirmación de que su velocidad de reacción es muy pequeña puede basarse simplemente en razones termodinámicas globales. A partir de datos de equilibrio se po-



dría predecir unas constantes específicas de velocidad de reacción que para el trans- sería 25 veces menor que la correspondiente de 1-buteno, y para el cis-2-buteno 8 veces menor.

Es evidente que con un límite inferior de detectabilidad analítica de 1%, la desaparición de ambos 2-butenos sería indetectable antes de que el catalizador se destruyese.

Cabe, sin embargo, pensar en la posibilidad de existencia de una deficiencia estérica de los dos butenos para dar el complejo intermedio. No podemos profundizar más por el momento en esto, pero los datos espectroscópicos no parecen apoyar esta teoría. Al disolver los 2-buteno se observa una banda en 310 nm similar a la del caso del 1-buteno.

#### IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En la presente Memoria se da cuenta de un trabajo orientado a estudiar la relación entre los mecanismos de acción de una misma especie catalítica,  $\text{PdCl}_2$ , en dos fases diferentes, líquida y sólida, sobre una misma reacción, la isomerización de posición de los butenos.

Para ello se han puesto a punto técnicas nuevas de estudio en ambas fases, entre las que cabe destacar

- a) Un sistema de circulación de gases a bajas presiones para estudios cinéticos discontinuos.
- b) Un sistema de preparación de muestras de gel de sílice, sólido, e impregnación posterior con cloruro de paladio, de tal modo que el catalizador resultante es apto para estudios de absorción de luz en las regiones visibles y ultravioleta cercano del espectro.
- c) Una técnica de estudio, por espectroscopía visible y ultravioleta, de los compuestos existentes en el catalizador durante la reacción.

Empleando estas técnicas se ha realizado el estudio cinético y el espectroscópico de la isomerización de posi-

ción de los butenos en dos sistemas diferentes: Uno en el que el  $\text{PdCl}_2$  estaba disuelto en diglima (éter dimetílico del dietilenglicol); otro en el que el  $\text{PdCl}_2$  estaba impregnado sobre gel de sílice.

Como resultado de este trabajo se establecen las siguientes conclusiones:

1. El mecanismo de acción catalítica es diferente en ambos sistemas. Se detecta la existencia de dos compuestos intermedios diferentes.
2. La diferencia entre las energías de activación de ambos compuestos calculada por métodos cinéticos coincide con la calculada a partir de datos espectroscópicos.
3. En los dos sistemas se produce selectividad a uno de los dos posibles productos, demostrando así la existencia de un mismo compuesto intermedio para las tres reacciones de cada sistema, o dos formas lábiles de un mismo intermedio.
4. Las velocidades específicas de reacción son para ambos sistemas, del mismo orden de magnitud, demostrando así la vigencia de un efecto de compensación.

5. La velocidad de reacción de los 2-butenos en el sistema líquido-gas es indetectable, y se produce una rápida degeneración del catalizador por efectos de reducción del mismo con agentes nucleofílicos.

B I B L I O G R A F I A

- (1) SMIDT, J. y otros; Angew. Chem. internat. Edit., 1, (2)  
80 (1962).
- (2) STERN, E. y SPECTOR, M.; Proc. Chem. Soc., 370, (1961)
- (3) ROONEY, J. J. y WEBB, G.; J. of Catalysis, 3, 488 (1964)
- (4) CRAWFORD, E. y KEMBALL, C.; Trans. Faraday Soc., 58,  
2452 (1962).
- (5) SMIDT, J.; Chem. Ind.; 54, 625 (1962)
- (6) HARRAD, J. F. y CHALK, A. J.; J. Am. Chem. Soc.; 86, 1776  
(1964).
- (7) HECK, R. F. y BRESLOW, D. S.; J. Am. Chem. Soc.; 83, 4023  
(1961)
- (8) JHONSON, M.; J. Chem. Soc.; 85, 4853 (1963)
- (9) HARROW, J. F. y CHALK, A. J.; J. Am. Chem. Soc., 86, 1776  
(1964)
- (10) BOND, G. G. y HELLIER, M.; Chem. Ind. (London), 35, (1965).
- (11) PETIT, R., EMERSON, G. y MAHLER, J.; J. Chem. Educ., 40  
176 (1963)
- (12) REINHART, R. E. y LASKY, J. S.; J. Am. Chem. Soc., 86,  
2516 (1964).

- (13) REINHART, R. E. y FUEST, R. W.; Chem. Eng. News, 43, 7,  
(1965).
- (14) DOVIES, N. R.; Nature, 201, 490 (1964).
- (15) DOVIES, N. R.; Australian J. Chem., 17, 212 (1964).
- (16) ROSINI, F. D. Selected Values of Properties of Hydro-  
carbons and Related Compounds; Anu.  
Petrol. Inst. Research; Proj. 44  
(1° de Julio de 1958).
- (17) KILPATRICK, J. E. y otros; J. of Res. Natl. Bur. of Std.,  
36, 580 (1946).
- (18) ROSINI, F. D. ; Selected Values of Properties of Hydro-  
carbons and Related Compounds; Anu.  
Petrol. Inst. Research; Proj. 44  
(1° de Julio de 1953)
- (19) HOUGEN, O. A., WATSON, K. M. y RAGATZ, R. A.; "Principios  
de los Procesos Químicos". Editorial  
Reverté, S. A., Madrid, II, 544 (1964).
- (20) KHARASCH, J. E., y otros; J. Amer. Chem. Soc., 60, 882  
(1938).
- (21) JACCO, A. y UGO, R., J. Chem. Soc., 32, 74 (1964).

- (22) RAUK, A., y otros; J. Ame. Chem. Soc. 87, 3244 (1965)
- (23) SMIDT, J. Proc. Chem. Soc., 111, (1963)
- (24) MOISEV, V. y otros; Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R., 133,  
377 (1960).
- (25) HAFNER, W. y otros; Chem. Ber.; 95, 1575 (1962).
- (26) CAUNEL, W. Y., TAFT, E.; J. Am. Chem. Soc. 78, 5812  
(1956).
- (27) EDWARDS, R. y PEARSON, J.; J. Am. Chem. Soc., 84, 16  
(1962).
- (28) LEFTIN, H. P.; Review of Scientific Instruments, 32,  
1418 (1961).
- (29) LEFTIN, H. P.; J. of Phys. Chem., 64, 1714 (1960).
- (30) LEFTIN, H. P. y HALL, W. K. Abstracts of Papers, 143th  
National Meeting, A.C.S. p.94-p, Chi-  
cago Sep. (1958).
- (31) LEFTIN, H. P. y HOBSON, M. C.; Adv. in Catalysis, 14,  
115 (1963).
- (32) KINK, R. E. y OTHMER, D. F.; Encyclopedia of Chemical  
Technology. The Interscience Encyclo-  
pedia, INC. New York, 12, 372 (1947).
- (33) MALANCHUK, E. B.; Ind. Eng. Chem., 50, 1207 (1958).

- (34) SANDARAN, J. y DANDELL, T.; J. Am. Chem. Soc., 62, 85  
(1950).
- (35) SHCHUKOVEV, S. A. y otros; Vestn. Lenigr. Univ., 19,  
(16) Ser. Fizi Khim. 3, 140, (1963).
- (36) SCHLEUSKAYA, V. S., y BERYUKOV, A.A., Vestn. Mosk. Univer.  
Ser. II Khim 19 (3) 65, (1964).
- (37) BIRYUKOV, A. A. y SCHLENKAYA, V. S.; Zh. Neorgan..Khim.,  
9 (4), 813 (1964).
- (38) ORGEL, E., "Introducción a la Química de los metales de  
transición". Reverté, S.A., Barcelona  
(1964).
- (39) JORGENSEN, C. K., "Orbital in Atoms and Molecules". Acaa  
demic Press. New York, p. 78-114,  
(1962).
- (40) CRAMER, R., J. of Am. Chem. Soc., 88, 2272 (1966).
- (41) WYAT, I. R., Chem. Weekblad, 62, 527 (1966).
- (42) BROUWER, D. M., J. of Catalysis, 1, 22 (1962).
- (43) GAULT, F. G., ROONEY, J. S. y KEMBALL, C., J. of Catalyy  
sis, 1, 255 (1962).
- (44) BOND, G. C. y WELLS, P. B., Adv. in Catalysis, 42, 15  
(1964).



(45) WELLS, P. B., Chem. and Ind., 17, 42 (1964).

(46) MacNAB, P. y WEBB, G., J. of Catalysis, 10, 19 (1968).

(47) CARRA, S. y RAGAINI, P., J. of Catalysis, 10, 230  
(1968).

(48) MELLOR, S. D. y WELLS, P. B., Trans. Faraday Soc., 65,  
1874-1882 (1969).

(49) LUCCHESI, P. J. y otros, J. Am. Chem. Soc., 81, 3235  
(1959).